

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 17 dicembre 1911.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXI del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Autoossidazioni I.

Da noi e da altri è stato più volte accertato che la presenza di ossigeno può esercitare una notevole influenza sulle trasformazioni fotochimiche dei composti organici: in questi ultimi anni abbiamo fatto una serie di esperienze in proposito, una parte delle quali forma l'oggetto della presente Nota.

Idrocarburi aromatici.

È stato osservato da Max Weger ⁽¹⁾ che alcuni idrocarburi aromatici, esposti alla luce in presenza di ossigeno ed acqua, acquistano reazione acida, ma non è a nostra cognizione che su questo argomento siano state fatte ricerche sistematiche ed esaurienti.

Noi abbiamo operato in matracci o in grandi bottiglie di vetro senza colore, i primi chiusi alla lampada, le seconde munite di turacciolo a tubo affilato e masticate, in cui erano contenute le sostanze in presenza di acqua e di una conveniente quantità di ossigeno. Dopo l'insolazione questo era in gran parte scomparso, per cui, nell'aprire i recipienti, si notava un'aspirazione.

(1) Berichte, 36, 309 (1903).

Gli idrocarburi esaminati furono il toluolo, i tre xiloli ed il cimene, che si ossidarono, dando i relativi acidi carbossilici come anderemo ora esponendo.

TOLUOLO. — In tre bottiglie da 4-5 litri piene di ossigeno, vennero esposti in ciascuna 20 gr. di toluolo con 20 gr. d'acqua dal 24 ottobre 1910, al 19 ottobre 1911. Alla fine dell'esposizione il liquido era ingiallito ed in due bottiglie si notava la presenza di una massa cristallina. Aprendo il tubetto affilato, si ebbe forte aspirazione. Il contenuto delle tre bottiglie ha nella parte acquosa forte reazione acida venne però neutralizzato con carbonato sodico ed indi estratto con etere in un apparecchio a rotazione.

Nella soluzione eterea passa il toluolo rimasto inalterato ed, in piccola quantità, l'*aldeide benzoica* formatasi nell'autossidazione. Quest'ultima venne riconosciuta, nelle porzioni che passavano sopra i 115°, per mezzo della reazione di Angeli e Rimini. Ottenemmo l'*acido benzydrossammico*, dal punto di fusione 128°. Rimini l'ebbe col punto di fusione 131-132° (¹).

Il liquido alcalino, esaurito con l'etere, era colorato in giallo-bruno; acidificato con acido solforico, si intorbì. Venne estratto nuovamente con etere, e dette un residuo cristallino, che aveva un forte odore di acido formico; il prodotto solido non era altro che *acido benzoico*: convenientemente purificato, fondeva a 119°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_7H_6O_2$	
C 68,48	H 5,12	C 68,84	H 4,91

Da 60 gr. di toluolo se ne ebbero 9,4, ciò che corrisponde ad un rendimento del 12%.

XILOLI. — Il trattamento fu per tutti e tre lo stesso. Il prodotto neutralizzato con carbonato sodico venne esaurito con etere; l'estratto etereo distillato frazionatamente e saggiato con la reazione di Angeli e Rimini. In tutti e tre i casi si ebbe risultato positivo; ma per la scarsa quantità delle aldeidi prodottesi, non potemmo analizzare i relativi acidi idrossammici. Il liquido alcalino colorato in bruno, e maggiormente quello proveniente da l'orto-xilolo, acidificato e nuovamente estratto con etere, dette gli acidi carbossilici greggi, che furono distillati in corrente di vapore. Si notò sempre la presenza di acido formico.

Paraxilolo. — In 5 bottiglie da 5 litri, riempite di ossigeno, contenenti ciascuna 8 gr. di *p*-xilolo e 100 d'acqua, si fece l'esposizione dal 10 aprile al 17 ottobre. Già dopo un mese notavasi la formazione di una massa bianca cristallina, che andò lentamente aumentando. Nell'aprire le bottiglie, si avvertì una forte aspirazione.

(¹) Gazzetta chimica, 31, II, 87.

Gli acidi greggi ottenuti nel modo sopraindicato, pesavano 19 gr., corrispondenti ad un rendimento del 37 %. Nella distillazione col vapore acqueo passò una sostanza cristallina, che, purificata dall'acqua, fondeva a 181°. È l'*acido paratoluico*, $C_6H_4CH_3COOH$, che cristallizza in aghetti bianchi e fonde, secondo Fischli, a 180° (¹).

Analisi:

Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_2$
C 70,55 H 5,91	C 70,59 H 5,89

Il residuo della distillazione depone della resina e poi, liberato da questa per raffreddamento, dei cristalli: essi sono in parte solubili nell'etere, *acido p-toluico*, in parte insolubili. Questi ultimi sublimano senza fondere e sono costituiti da *acido tereftalico*, ma in quantità insufficiente per l'analisi.

Metaxilolo. — Furono esposte all'insolazione due grandi bottiglie da 13 litri, ciascuna con 20 gr. di metaxilolo e 200 di acqua, dal 10 aprile al 25 ottobre. Anche in questo caso si era formata una massa cristallina, nuotante in un liquido giallastro. L'aspirazione era, anche questa volta, notevole.

Gli acidi greggi ottenuti, 15,9 gr. da 40 di *m-xilolo*, rappresentavano un rendimento del 31 %. Per distillazione col vapore si ottenne l'*acido metatoluico*, che, purificato dall'acqua, si presentò in prismi senza colore, dal punto di fusione 111°.

Analisi:

Trovato	Calcolato per $C_8H_8O_2$
C 70,24 H 5,94	C 70,59 H 5,89

Dalle acque di distillazione da cui si separarono i cristalli dall'*acido metatoluico* si ebbe, per estrazione con etere, una sostanza cristallina più fusibile, ma in quantità insufficiente per poterla riconoscere.

Il residuo della distillazione, liberato da piccole quantità di materia oleosa per filtrazione, deposita per raffreddamento una sostanza cristallina assai poco solubile anche nell'acqua bollente, da cui si ebbe in aghetti lunghi finissimi, che sublimavano senza fondere. L'analisi non ci dette numeri sufficientemente esatti, ma non v'è dubbio che trattisi dell'*acido isoftalico*.

Ortoxilolo. — In due bottiglie da 13 litri, piene di ossigeno, vennero esposti all'insolazione, in ciascuna, 20 gr. di ortoxilolo e 200 di acqua, dal 10 aprile al 6 novembre. Il liquido, dopo l'insolazione, era colorato in bruno più intensamente che non nei casi precedenti, e conteneva in sospensione una massa cristallina. Aprendo le bottiglie al tubetto affilato, si notò forte aspirazione.

(¹) Beilstein, II, pag. 1340.

Gli acidi greggi, ottenuti nel modo già indicato, pesavano 13,6 gr., corrispondenti ad un rendimento del 26,5 %. Il prodotto, colorato in rossastro, aveva un forte odore di acido formico. Per distillazione con vapore acqueo, si separarono diverse porzioni, ma tutte si dimostrarono identiche: purificandole dall'acqua bollente, si ebbero aghetti dal punto di fusione 107-108°. L'acido ortotoluico fonde, secondo gli autori, a 102° (¹).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_8O_2$	
C 70,38	H 5,96	C 70,59	H 5,89

Il residuo della distillazione, liberato da un poco di materia oleosa, non conteneva che piccola quantità dello stesso acido; non potemmo dimostrare la presenza di acido ftalico.

PARACIMOLO. — Alla luce vennero esposte 5 bottiglie da 5 litri, piene di ossigeno, contenenti ciascuna 15 gr. di cimolo e 100 di acqua, dal 13 aprile al 13 novembre. Dopo l'insolazione, in due di esse si notava la presenza di una sostanza solida: nell'aprirle, si ebbe in tutte aspirazione.

Il prodotto, che era fortemente acido, venne neutralizzato con carbonato sodico ed agitato con etere. La soluzione eterea dette un estratto oleoso, che venne distillato prima a pressione ordinaria e poi a pressione ridotta. La parte più volatile, fino a 200°, era formata da cimolo inalterato: quella raccolta nella distillazione nel vuoto (5 gr.) dette la reazione delle aldeidi di Angeli e Rimini, ma la quantità dell'acido idrossammico ottenuto era anche questa volta insufficiente per un ulteriore esame.

Dalla soluzione alcalina si ebbe, acidificando con acido solforico ed estraendo con etere, un prodotto che aveva un forte odore d'acido formico: esso pesava 23,3 gr., corrispondenti ad un rendimento del 25,3 % del cimolo impiegato. L'ulteriore trattamento per la separazione dei diversi acidi che potevano essere presenti venne fatto anzitutto per distillazione con vapore frazionata. Il primo a passare fu l'acido *paracuminico*, $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COOH$, che venne purificato dall'alcool diluito. Il nostro prodotto fondeva a 119°; Jacobsen dà il punto di fusione a 116°,5 (²). Si presentò in lunghi aghi bianchi.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{12}O_2$	
C 72,84	H 7,31	C 73,17	H 7,31

La parte meno volatile del distillato era formata da una piccola quantità d'una sostanza cristallizzata in aghetti bianchi, dal punto di fusione 165°, che si mantenne costante anche dopo purificazione dall'alcool diluito. Il composto

(¹) Beilstein, II, pag. 1329.

(²) Beilstein, II, pag. 1385.

fu riconosciuto identico all'acido *p-propenilbenzoico*, $C_6H_4 \cdot C_3H_5 \cdot COOH$, pel quale R. Meyer e Rosicki danno il punto di fusione 160-161° (¹).

Analisi:

Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{10}O_2$
C 74,39 H 6,23	C 74,07 H 6,17

Questo acido proviene assai probabilmente dall'ossipropilbenzoico, che abbiamo rinvenuto nella parte non volatile del prodotto dell'insolazione.

Il residuo della distillazione col vapore acqueo, venne filtrato a caldo per liberarlo dalla parte resinosa e poi scolorito con nero animale. Per concentrazione del liquido, si ebbe un deposito cristallino, che venne purificato dall'acqua. Siamo riusciti così a separare, in piccola quantità, una sostanza assai poco solubile, che fondeva a 208-209°, ma che era insufficiente per l'analisi; la parte più solubile era formata dal suaccennato acido *p-ossiisopropilbenzoico*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Il nostro prodotto, convenientemente purificato, fondeva a 156°, in corrispondenza col punto di fusione indicato da R. Meyer e Rosicki (²), 155-156°.

Analisi:

Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$
C 67,10 H 6,57	C 66,66 H 6,66

Accenneremo infine che in tutti i casi ora descritti non si ebbe, nelle esperienze di confronto fatte all'oscuro, nessun indizio di autoossidazione.

In relazione con le esperienze sugli idrocarburi aromatici, abbiamo fatto alcuni saggi coi corrispondenti derivati nitrici, ma abbiamo trovato che il *p-nitrotoluolo* e l'*o-nitrotoluolo* rimangono pressochè inalterati. Avviene una parziale resinificazione, ma non si formano che piccole tracce di acidi.

Anche il *fenantrene* non si autoossida alla luce per dare il *fenantrenchinone*, come si sarebbe potuto credere.

Ci è grato per ultimo ricordare anche questa volta l'aiuto egregio che ci prestò il dott. Fedro Pirani.

(¹) Liebig's Annalen, 219, pag. 270.

(²) Loc. cit., pag. 249.

Meccanica. — *Sulla teoria della gravitazione.* Nota di MAX ABRAHAM, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

In un lavoro recente A. Einstein ⁽¹⁾ ha enunciato l'ipotesi, che la velocità della luce (c) dipenda dal potenziale di gravitazione (Φ). Nella Nota presente propongo una teoria della gravitazione, la quale, accordandosi col principio di relatività, giunge ad una relazione tra c e Φ equivalente in prima approssimazione a quella dell' Einstein. Questa teoria assegna alla densità dell'energia ed alla corrente di energia nel campo gravitazionale valori diversi da quelli finora ammessi.

Seguendo la rappresentazione di Minkowski ⁽²⁾ consideriamo

$$x, y, z \text{ ed } u = il = ict$$

come coordinate di uno spazio a quattro dimensioni. La « densità di riposo » ⁽³⁾ ν sia uno scalare in questo spazio, e così pure il potenziale di gravitazione Φ . Essi siano collegati dall'equazione differenziale:

$$(1) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u^2} = 4\pi \gamma \nu$$

(γ è la costante di gravitazione).

La « forza motrice » agente nel campo di gravità sulla massa unitaria sia eguale ed opposta al gradiente di Φ :

$$(2) \quad F = - \text{grad } \Phi,$$

cioè

$$(2a) \quad F_x = - \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial \Phi}{\partial z}, \quad F_u = - \frac{\partial \Phi}{\partial u}.$$

Secondo le (1) e (2), la gravitazione si propaga colla velocità della luce, come lo richiede il principio di relatività; però le onde gravitazionali sono longitudinali, le onde luminose invece trasversali.

Designino $\dot{x} \dot{y} \dot{z} \dot{u}$ le derivate prime delle coordinate di un punto materiale rispetto al suo « tempo proprio » ⁽²⁾ τ , cioè le componenti del vettore « velocità », e $\ddot{x} \ddot{y} \ddot{z} \ddot{u}$ le derivate seconde, le componenti del vettore « accelerazione ». Le equazioni del moto ⁽³⁾ sono:

$$(3) \quad \ddot{x} = F_x, \quad \ddot{y} = F_y, \quad \ddot{z} = F_z, \quad \ddot{u} = F_u.$$

⁽¹⁾ A. Einstein, Annalen der Physik, 35, pag. 898 (1911).

⁽²⁾ H. Minkowski, Göttinger Nachrichten, 1908, pag. 53.

⁽³⁾ Se alla materia viene trasmessa energia di forma non meccanica, occorre modificare le equazioni del moto di Minkowski (vedi M. Abraham, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, XXX, 1910²). Ma nella Nota presente considereremo azioni puramente meccaniche.

Ora per le derivate prime vale la relazione identica:

$$(4) \quad \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 + \dot{u}^2 = -c^2,$$

cioè

$$i^2 \left\{ \left(\frac{dx}{dl} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dl} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dl} \right)^2 - 1 \right\} = -c^2$$

ossia, ponendo

$$(4a) \quad \beta^2 = \left(\frac{dx}{dl} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dl} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dl} \right)^2, \quad k = \sqrt{1 - \beta^2},$$

$$(4b) \quad i = \frac{c}{\sqrt{1 - \beta^2}} = ck^{-1}.$$

Derivando la (4) rispetto al tempo proprio, il Minkowski giunge alla « condizione di ortogonalità » tra i vettori velocità ed accelerazione. Però questa ortogonalità non ha più luogo, se c viene considerato come variabile; in questo caso invece dalla (4) deriva la relazione

$$(5) \quad \ddot{x}\ddot{x} + \ddot{y}\ddot{y} + \ddot{z}\ddot{z} + \ddot{u}\ddot{u} = -c \frac{dc}{d\tau},$$

la quale sostituisce la condizione di ortogonalità. Introducendo nella (5), invece dell'accelerazione, la forza motrice (2), otteniamo

$$\dot{x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \dot{u} \frac{\partial \Phi}{\partial u} = c \frac{dc}{d\tau},$$

ossia

$$\frac{d\Phi}{d\tau} = c \frac{dc}{d\tau}.$$

Integrando risulta

$$(6) \quad \frac{c^2}{2} - \frac{c_0^2}{2} = \Phi - \Phi_0,$$

se c_0 è la velocità della luce nell'origine, dove il potenziale è Φ_0 . Vale a dire: *L'incremento del semi-quadrato della velocità della luce è eguale all'incremento del potenziale di gravitazione.*

Questa relazione, che sussiste rigorosamente nella nostra teoria, può trascurando il quadrato del rapporto tra Φ e c^2 essere sostituita dalla formula dell'Einstein (loc. cit., pag. 906):

$$c = c_0 \left(1 + \frac{\Phi - \Phi_0}{c^2} \right).$$

Però la (6) mette meglio in rilievo l'indipendenza dall'origine, la cui scelta fu arbitraria.

Giova confrontare la relazione ottenuta colla teoria emissiva della luce. Immaginiamo che da un corpo luminoso vengano emesse particelle moventisi secondo le leggi della meccanica del Galilei, e soggette alla gravità. Queste particelle subirebbero un incremento dell'energia cinetica, eguale al *decremento* dell'energia potenziale. Invece, secondo la (6), l'incremento della forza viva delle particelle è eguale all'*incremento* della loro energia potenziale, cioè eguale in valore, ma opposto in segno a quella calcolata in base alla teoria emissiva. Però la curvatura ⁽¹⁾ dei raggi luminosi nel campo di gravità, che segue dalla (6) per il principio di Huygens, è identica a quella della traiettoria di tali particelle. È questa una delle molte analogie incomplete tra la teoria moderna dell'energia radiante e la teoria emissiva.

Studiamo il moto di un punto materiale di massa m , nel campo di gravità. Le tre prime delle equazioni di moto (3) danno:

$$(7) \quad m \frac{dx}{d\tau} = -m \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad m \frac{dy}{d\tau} = -m \frac{\partial \Phi}{\partial y}, \quad m \frac{dz}{d\tau} = -m \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

Esse esprimono il teorema dell'impulso. L'ultima delle (3) invece:

$$(8) \quad m \frac{dl}{d\tau} = -m i F_u = m i \frac{\partial \Phi}{\partial u} = m \frac{\partial \Phi}{\partial l}$$

esprime, nella meccanica di Minkowski, il teorema della forza viva. Se il campo di gravità dipende dalle coordinate x, y, z soltanto, e non dal tempo, si ottiene, moltiplicando la (8) per c , e tenendo conto della (4b):

$$(9) \quad m c \frac{d}{d\tau} (c k^{-1}) = 0.$$

Ora il Minkowski, ritenendo c costante, interpreta $m(c^2 k^{-1} - 1)$ come energia cinetica del punto materiale. Invece nella teoria attuale, che considera c come variabile, questo procedimento non sarebbe più valido. E pare impossibile assegnare all'energia del punto materiale un'espressione generale, il cui decremento sia esattamente eguale all'energia trasmessagli dal campo di gravitazione.

Però potremo mostrare che, almeno per velocità piccole, dalla (9) segue il teorema della conservazione dell'energia, confermato dai fatti. Dalla (9) si ricava:

$$(9a) \quad m c k^{-1} = \text{costante}.$$

⁽¹⁾ A. Einstein, loc. cit., mostrò, che un raggio passante alla superficie del sole viene deviato verso il centro del sole, e richiamò l'attenzione degli astronomi su questa conseguenza della teoria, suscettibile di un confronto coll'osservazione.

Trascurando quadrati e prodotti di β^2 e di $(\Phi - \Phi_0)/c^2$ poniamo, secondo la (4a):

$$k^{-1} = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2} \beta^2, \quad \beta^2 = \frac{v^2}{c_0^2},$$

e, secondo la (6):

$$c = (c_0^2 + 2(\Phi - \Phi_0))^{\frac{1}{2}} = c_0 + \frac{\Phi - \Phi_0}{c_0}.$$

Otteniamo dunque

$$m c k^{-1} = m c_0 (1 + \frac{1}{2} \beta^2) + m \cdot \frac{\Phi - \Phi_0}{c_0}.$$

Moltiplicando la (9a) per la costante c_0 , segue

$$(9b) \quad \frac{1}{2} m v^2 + m \Phi = \text{costante},$$

cioè il teorema della conservazione dell'energia nella forma solita. *Nel caso limite quindi di velocità piccole la nuova meccanica si accorda colla vecchia.* E risulta la conseguenza della relazione (6) tra c e Φ : Tanto « l'energia potenziale » $m \Phi$, quanto quella « cinetica » $\frac{1}{2} m v^2$, vengono trasportate dal punto materiale stesso.

Consideriamo ora due punti materiali, di masse m_0 e m , moventisi, con velocità piccole, in un campo di gravità stazionario. Ognuno dei punti possiede un'energia potenziale, la cui parte variabile colla distanza r dall'altro è:

$$- \gamma \frac{m_0 m}{r} = - E.$$

¶ Quindi la parte variabile dell'energia potenziale dei due punti è $-2E$. Onde se i due punti seguendo l'attrazione reciproca si avvicinano, l'incremento della loro energia cinetica totale è eguale alla metà del decremento della loro energia potenziale totale.

Dove rimane l'altra metà? Evidentemente nel campo di forza gravitazionale. Infatti, come vedremo, la nostra teoria assegna all'energia del campo in questo caso il valore E , eguale ed opposto a quello ammesso finora. Così scompare la difficoltà enunciata dal Maxwell ⁽¹⁾, che la densità dell'energia del campo gravitazionale — ponendola zero dove la forza è nulla — diventerebbe negativa altrove. *L'espressione (13) per la densità dell'energia nel campo di gravità, alla quale giungeremo, è essenzialmente positiva.* Ma l'energia totale del sistema contiene, oltre all'energia del campo E , l'energia della materia, la cui parte potenziale è eguale a $-2E$, nel campo stazionario.

⁽¹⁾ Clerk Maxwell, Scientific papers I, pag. 570.

Al Volterra ⁽¹⁾ spetta il merito di avere esteso il concetto di flusso dell'energia al campo di gravità. La sua espressione per il flusso però si fonda sul valore Maxwelliano dell'energia del campo. Evidentemente la teoria attuale, abbandonando quest'ultima espressione dell'energia, dovrà assegnare altre espressioni anche alle componenti della corrente di energia.

Le tensioni fittizie, la corrente di energia, e le densità dell'energia e dell'impulso del campo dipendono da un « *tensore quattrodimensionale* » ⁽²⁾, che sarà determinato nella Nota seguente.

Meccanica. — *Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili.* Nota dell'ing. GIUSEPPE ARMELLINI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

GENERALITÀ.

Oppolzer, studiando la teoria della luna, propose il problema della determinazione del moto relativo di due corpi attraentisi con legge Newtoniana, le cui masse crescano col tempo. Il problema fu in seguito trattato dal Gylden, Lehmann-Filhès, Mestchersky, Strömberg, Plummer e Terkan (Astr. Nachr. 2593, 3153, 3479, 3897, 4325; Monthly, Not. LXVI, 83) i quali considerarono il problema dal lato astronomico cercando di risolverlo con approssimazioni successive.

In questa Nota io considero il problema dal lato analitico, studio le proprietà generali del moto, estendo un teorema fondamentale di Gylden, do una soluzione col metodo della stella di Mittag Leffler, e una seconda soluzione semplice e approssimata per i bisogni astronomici.

PROPRIETÀ DEL MOTO.

Studiamo il moto relativo di uno dei punti B intorno all'altro A: sappiamo intanto che il moto è piano e obbedisce alla legge delle aree. Suppongo la somma delle masse dei due punti $M(t)$ funzione sempre crescente del tempo, divenente ∞ solo per $t = \infty$. La costante delle aree c la suppongo sempre diversa da 0. Abbiamo i seguenti teoremi:

1) « Se la traiettoria di B passa per un punto del piano con una certa direzione ed una certa curvatura, essa non può più ripassarvi con la stessa

⁽¹⁾ V. Volterra, Nuovo Cimento, 1899¹, pag. 337.

⁽²⁾ *Sui tensori quattrodimensionali*, vedi M. Abraham, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, 1910¹; A. Sommerfeld, Annalen der Physik, 32 (1910), pag. 749; M. Laue, *Das Relativitätsprincip*. Braunschweig, 1911, pag. 73.

direzione e la stessa curvatura simultaneamente. B non può quindi descrivere due volte uno stesso arco di curva: le orbite chiuse sono impossibili » ⁽¹⁾.

Pongo l'origine in A, chiamo con r e ϑ le coordinate polari di B e con K la costante attrattiva. Scrivo l'equazioni del moto relativo e con trasformazioni elementari ricavo subito

$$(1) \quad r^2 \vartheta' = c$$

$$(2) \quad \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{r^3} - K \frac{M(t)}{r^2}$$

$$(3) \quad \frac{1}{2} \frac{dv^2}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{c^2}{r^2} \right] = - \frac{KM(t)}{r^2} \frac{dr}{dt}$$

Prendo l'espressione del raggio di curvatura R in coordinate polari e valendomi della (1) e della (2) ottengo dopo brevi calcoli

$$R = \frac{c^2}{KM(t)} \left[r^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\vartheta} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}.$$

Essa mostra che se r e $\frac{dr}{d\vartheta}$ riprendono lo stesso valori in tempi diversi, non può riprenderlo R. c. d. d.

II) « Se r ammette un limite superiore L, allora crescendo il tempo, r deve divenire minore di ogni quantità assegnata ».

Chiamiamo con σ una quantità positiva piccola a piacere. Se fosse sempre $r > \sigma$ della (2) avremmo

$$\frac{d^2 r}{dt^2} < \frac{c^2}{\sigma^3} - K \frac{M(t)}{L^2}$$

vale a dire indicando con $-2\alpha^2$ una quantità negativa arbitraria, sarebbe possibile trovare un certo tempo τ tale che da τ in poi si avesse sempre $\frac{d^2 r}{dt^2} < -2\alpha^2$ e quindi $r < -\alpha^2 t^2 + \beta t + \gamma$. Crescendo t , r diverrebbe 0 e poi < 0 , il che è assurdo. Quindi r deve divenire $< \sigma$. c. d. d.

III) « La r non può divenire 0 per qualsiasi valore di t ».

Ricordiamo essere $c \geq 0$. Vediamo s'è possibile che r s'annulli per $t = \tau$. Supponiamo per generalità che $r = r(t)$ abbia dei massimi e minimi tra $t = 0$ e $t = \tau$, per es. un minimo per $t = t_1$ e un massimo per $t = t_2$. Riprendiamo l'equazione (3), dividiamo l'intervallo 0τ , nei tre intervalli $0t_1, t_1t_2, t_2\tau$ durante i quali il dr ha sempre il medesimo segno e

(1) Analogamente sarebbe facile provare che l'orbita di B non ammette alcun asse di simmetria passante per l'origine A.

integriamo col teorema della media. Ricordando che $M(t)$ è funzione crescente del tempo avremo dopo facili riduzioni

$$(4) \quad \frac{c^2}{r_{t=\tau}^2} < v_{t=0}^2 + 2KM(\tau) \frac{1}{r_{t=\tau}}.$$

Dalla quale se $r_{t=\tau}$ fosse $= 0$, si avrebbe l'assurdo $\infty^2 < \infty$. Sarà quindi $r_{t=\tau} > 0$. c. d. d.

ESTENSIONE DEL TEOREMA DI GYLDÈN.

Chiamiamo con $h_{t=0}$ la differenza iniziale tra la forza viva e il potenziale di B. Gyldèn ha dimostrato che se si ha $h_{t=0} < 0$, crescendo indefinitamente il tempo, r tende a 0. Estendendo il teorema di Gyldèn possiamo dire:

« Dati due corpi A e B attraentisi con legge Newtoniana, affinchè la loro distanza r qualunque siano le loro condizioni iniziali, tenda a 0 crescendo indefinitamente il tempo, è necessario ed è sufficiente che la somma $M(t)$ delle loro masse per $t = \infty$ divenga ∞ d'ordine non inferiore al 1° rispetto a t ».

Ricordo che $M(t)$ è funzione crescente di t . Per maggior chiarezza dividiamo il teorema in due:

α) Se $M(t)$ diviene ∞ d'ordine inferiore al 1° rispetto a t , è sempre possibile scegliere le condizioni iniziali in modo che il punto B si allontani indefinitamente da A.

Consideriamo sul piano del moto, un punto mobile ausiliare P e sia s la sua distanza da A variabile secondo la legge

$$(5) \quad \frac{d^2s}{dt^2} = -K \frac{M(s)}{s^2}.$$

Sia $s_{t=0} > 0$.

Possiamo scegliere la velocità iniziale radiale $\left(\frac{ds}{dt}\right)_{t=0}$ in modo tale che P vada all' ∞ e che il $\frac{ds}{dt}$ sia sempre > 1 . Basta a tale scopo osservare che $\int_{s_{t=0}}^{\infty} \frac{M(s)}{s^2} ds$ è convergente. Sarà allora $s > t$, $M(s) > M(t)$. Tornando al punto B dalla (2) e dalla (5) ricavo con facilità

$$\frac{d^2r}{dt^2} > \frac{d^2s}{dt^2} + KM(s) \left[\frac{1}{s^2} - \frac{1}{r^2} \right]$$

la quale mostra che se B è più distante dall'origine di P, anche l'accelerazione radiale $\frac{d^2r}{dt^2}$ di B è maggiore dell'accelerazione radiale $\frac{d^2s}{dt^2}$ di P.

Scelgo allora come condizioni iniziali di B, $r_{t=0} > s_{t=0}$ e $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} > \left(\frac{ds}{dt}\right)_{t=0}$. È facile vedere che in ogni tempo t , si avrà $r > s$, ma s tende all' ∞ , quindi anche r tenderà a divenire ∞ . c. d. d.

b) Se $M(t)$ diviene ∞ d'ordine non inferiore al 1° rispetto a t per $t = \infty$; allora qualunque siano le condizioni iniziali di B la sua distanza r da A deve divenire inferiore ad ogni quantità assegnata.

In virtù del teorema II basta mostrare che r ammette un limite superiore L. Per $t = 0$ sia B_0 la posizione di B; $r_0, r'_0, \vartheta_0, \vartheta'_0$ i valori di $r, r', \vartheta, \vartheta'$. Con centro nell'origine A descrivo una sfera S contenente B_0 di raggio $r_1 > \frac{c^2}{KM(0)}$. Se B resta sempre in S, L è $\leq r_1$.

Consideriamo il caso opposto e sia per ora $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} > 0$. Supponiamo dapprima che $\frac{dr}{dt}$ resti sempre > 0 e poniamo per brevità $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=r_1} = W$.

Nei punti esterni alla sfera S abbiamo $r > \frac{c^2}{KM(0)} > \frac{c^2}{KM(t)}$ e quindi dalla (2) $\frac{d^2r}{dt^2} < 0$: ne segue che esternamente ad S, $\frac{dr}{dt}$ è decrescente e quindi $\leq W$. Se indichiamo con t il tempo impiegato da B per giungere alla distanza $r(> r_1)$ sarà perciò $t \geq \frac{r - r_1}{W}$, e quindi

$$M(t) \geq M\left(\frac{r - r_1}{W}\right).$$

Integriamo la (3) col teorema della media; come è lecito, perchè per ipotesi $\frac{dr}{dt}$ è sempre > 0 . Si ha con brevi calcoli

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{c^2}{r^2} \right]_{r_1}^r \leq -K \int_{r_1}^r \frac{M\left(\frac{r - r_1}{W}\right)}{r^2} dr$$

essa ci mostra che r non può crescere indefinitamente: infatti mentre il primo membro, essendo r_1 fisso, non può scendere al di sotto di un certo valore negativo, il secondo membro crescendo r tende verso $-\infty$.

La r dunque in questa ipotesi ha un limite superiore.

Discutiamo ora l'ipotesi contraria e supponiamo che $\frac{dr}{dt}$ inizialmente > 0 divenga 0 per $r = R$.

Rivolgendo la traiettoria la concavità all'origine nell'istante successivo sarà $\frac{dr}{dt} < 0$, cioè r comincerà a decrescere fino ad un certo valore ϱ per poi eventualmente aumentare.

Sia a un valore intermedio tra R e ϱ e $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_1}$ $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{a_2}$ i valori di $\frac{dr}{dt}$ quando r passa per a diminuendo o crescendo. Siano t_1 e t_2 i tempi corrispondenti. Integrando la (3) tra t_1 e t_2 ho

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{dr}{dt} \right)_{a_2}^2 - \left(\frac{dr}{dt} \right)_{a_1}^2 \right] = -K \int_{t_1}^{t_2} \frac{M(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt.$$

Il secondo membro è < 0 essendo $M(t)$ crescente e $t_2 > t_1$; infatti la parte positiva dell'integrale supera la parte negativa. Ne segue che

$$\left| \left(\frac{dr}{dt} \right)_{a_1} \right| < \left| \left(\frac{dr}{dt} \right)_{a_2} \right|.$$

Cioè tornando eventualmente r a crescere la $\frac{dr}{dt}$ riprende valori minori in valore assoluto degli antichi. Ma $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{r=R} = 0$; dunque tornando r a crescere, la $\frac{dr}{dt}$ deve annullarsi prima che r abbia ripreso il valore R . Il 2° massimo è quindi minore del 1°, il 3° minore del 2° ecc. Ne segue che $L = R$.

Finora abbiamo supposto $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} > 0$; se al contrario si ha $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} < 0$ la r decrescerà fino ad un certo valore per poi eventualmente tornare a crescere ripetiamo allora il ragionamento precedente. Così pure se $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{t=0} = 0$.

Resta dunque dimostrato che in ogni caso r ammette un limite superiore L ; e quindi pel teorema II che crescendo t deve divenire $< \sigma$.

SOLUZIONE GENERALE COL METODO DELLA STELLA DI MITTAG LEFFLER.

Nel piano complesso T essendo $r > 0$ per ogni valore reale di t , ne segue (come nel problema dei tre corpi quando non v'è urto) che l'asse reale dei tempi è tutto interno alla stella di Mittag Leffler.

Conosciute le condizioni iniziali sappiamo svolgere r in serie di polinomi in t .

Anzi dato un valore t_1 del tempo applicando la (4) possiamo conoscere un limite inferiore dei valori che r assume nell'intervallo $0 \leq t \leq t_1$. Co-

nosciamo allora il minimo spessore che la stella che racchiude l'asse reale assume nell'intervallo nominato. Applicando i metodi generali riusciamo a dare allo sviluppo in serie l'uniforme convergenza, e quindi possiamo conoscere per $0 \leq t \leq t_1$ il valore di r a meno di un errore ε assegnato. La trattazione è analoga a quella usata nel problema dei 3 corpi.

La teoria della stella è stata esposta dal Mittag Leffler in 3 memorie « Sur la représentation analytique d'une fonction monogène » negli Acta Math. (Band 23-24).

Il senatore prof. V. Volterra ne ha fatto un'ingegnosa applicazione al moto di un punto attratto da più centri fissi posti in linea retta, in una Nota inserita nel vol. XXXIV degli Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino.

APPLICAZIONI ASTRONOMICHE.

Nella teoria della luna, studiata da Oppolzer, chiamando con $M(t)$ la somma delle masse terrestri e lunari pongo $M(t) = \alpha + \beta t$; od anche, essendo β estremamente piccolo, $M(t) = \alpha + \gamma \mathfrak{J}$ dove γ è una costante da scegliersi opportunamente e \mathfrak{J} cresce da 0 ad ∞ .

Dalla (1) e (2) con semplicissime trasformazioni ho

$$\frac{d}{dr} \left[K\alpha - \frac{c^2}{r} + r^2 \frac{d^2 r}{dt^2} \right] = -\gamma K \frac{c}{r^2} \frac{dt}{dr}$$

e, poichè anche γ è piccolissima, sostituisco $\frac{dt}{dr}$ con un suo valore approssimato, quale si avrebbe se M fosse costante. Ho allora facilmente

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{r^3} - \frac{\alpha K}{r^2} - \gamma \frac{K}{r^2} \int \frac{c dr}{r \sqrt{-c^2 + 2\alpha K r - 2hr^2}}.$$

Il problema è così ricondotto alle quadrature: conosciuto $r(t)$ la (1) da \mathfrak{J} .

Abbiamo così una soluzione approssimata valida per i bisogni astronomici, e possiamo facilmente calcolare le perturbazioni del moto lunare prodotte da eventuali aumenti della massa terrestre; la formola qui trovata è molto più semplice di quella data dall'Oppolzer.

Dal teorema di Gylden segue che se la quantità di materia che cade annualmente sul sole restasse costante tutti i pianeti dovrebbero cadere sul sole stesso: noi abbiamo dimostrato che in tal caso dovrebbero cadere anche tutte le comete. Ciò invece non avverrebbe se la massa solare crescesse per es. con la legge $a + b \sqrt{t}$. Prescindiamo, s'intende, dalle attrazioni stellari.

Matematica. — *Applicazione dell'algebra delle funzioni permutabili al calcolo delle funzioni associate.* Nota di G. C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Abbiamo considerato in una Nota precedente ⁽¹⁾ il problema del calcolo del nucleo dell'equazione risolvente per una data equazione integrale. In questa Nota si continua lo stesso argomento per mezzo della teoria delle funzioni permutabili di prima specie del prof. Volterra, facendo uso di certe funzioni di nullità ⁽²⁾.

Colla solita terminologia chiameremo associate le due funzione $K(x, y)$, $k(x, y)$ se sussiste fra loro la ben nota relazione di Volterra

$$(1) \quad K(x, y) + k(x, y) = \int_y^x K(x, \xi) k(\xi, y) d\xi.$$

Questa relazione (a) è reciproca, (b) determina unicamente una delle due funzioni se l'altra viene data, e (c) esige che se una è nucleo di una data equazione integrale l'altra sia nucleo della sua equazione risolvente.

Date le funzioni continue

$$K_1(x, y), K_2(x, y), \dots, K_m(x, y);$$

supponiamo di conoscere le loro funzioni associate

$$k_1(x, y), k_2(x, y), \dots, k_m(x, y),$$

e formiamo per mezzo del prodotto simbolico

$$(2') \quad F(x, y) G(x, y) = \int_y^x F(x, \xi) G(\xi, y) d\xi$$

due funzioni razionali intere arbitrarie

$$(2) \quad \begin{aligned} K(x, y) &= P(K_1, K_2, \dots, K_m; k_1, k_2, \dots, k_m) \\ k(x, y) &= Q(K_1, K_2, \dots, K_m; k_1, k_2, \dots, k_m). \end{aligned}$$

Cercheremo delle condizioni sulle P, Q in modo che le funzioni $K(x, y)$, $k(x, y)$ siano associate, cioè che si abbia l'equazione (1).

2. Consideriamo il caso nel quale le m funzioni K_1, K_2, \dots, K_m sono permutabili fra loro. Da questa ipotesi segue che tutte le funzioni $K_1, K_2, \dots, K_m; k_1, k_2, \dots, k_m; K, k$ sono permutabili fra loro, e si avrà il teorema:

⁽¹⁾ Rend. della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, ser. 4^a, 5 novembre 1911.

⁽²⁾ Evans, *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili.* Atti della R. Accademia dei Lincei, vol. VIII, marzo 1911, pag. 6.

TEOREMA. Se k_1, k_2, \dots, k_m sono le funzioni associate alle funzioni K_1, K_2, \dots, K_m rispettivamente, le quali ultime sono permutabili fra loro, i due polinomi simbolici

$$K = P(K_1, K_2, \dots, K_m; k_1, k_2, \dots, k_m)$$

$$k = Q(K_1, K_2, \dots, K_m; k_1, k_2, \dots, k_m)$$

più generali che siano possibili tali che la funzione $k(x, y)$ sia associata alla funzione $K(x, y)$ si possono scrivere per mezzo delle formule simboliche

$$K = 1 - (1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \dots (1 - K_m)^{p_m} (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_2)^{q_2} \dots (1 - k_m)^{q_m}$$

$$k = 1 - (1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \dots (1 - K_m)^{q_m} (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} \dots (1 - k_m)^{p_m}$$

dove le $p_1, \dots, p_m, q_1, \dots, q_m$ sono numeri interi, positivi o nulli.

Si può inoltre aggiungere:

È sempre possibile ridurre le p_i, q_i in modo che si abbia $p_i = 0$ o $q_i = 0$ per $i = 1, 2, \dots, m$.

In questo teorema le moltiplicazioni simboliche si spiegano colle (2') e colla definizione seguente (1):

$$(2'') \quad \{1 - F(x, y)\} \{1 - G(x, y)\} = \\ = 1 - F(x, y) - G(x, y) + \int_y^x F(x, \xi) G(\xi, y) d\xi.$$

3. Siccome le funzioni K_1, K_2, \dots, K_m sono arbitrarie possiamo prenderle tali che s'annullino tutte quando si ha $x = y$. Ne segue che le k_1, k_2, \dots, k_m , si annulleranno per $x = y$, e quindi che lo stesso accade per le funzioni K, k , le quali, come si vede facilmente, ponendo $K_1 = K_2 = \dots = K_m = 0$, non possono contenere termini di grado nullo. Perciò facendo le trasformazioni

$$(3) \quad \begin{array}{ll} \alpha_i = 1 - K_i & \alpha = 1 - K \\ \beta_i = 1 - k_i & \beta = 1 - k \end{array}$$

si avrà che tutte le funzioni $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m, \alpha, \beta$ saranno funzioni non di nullità, e la moltiplicazione soddisferà a tutti i postulati dell'algebra usuale (2).

Le equazioni (2) si scriveranno nella forma seguente:

$$(4) \quad \begin{array}{l} \alpha = R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) \\ \beta = S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) \end{array}$$

(1) Per le definizioni (2') e (2'') vedi V. Volterra: *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali*. Rend. della R. Accademia dei Lincei, ser. 5^a, vol. XIX, 1° sem., febbraio 1910, §§ 1 e 2.

(2) Evans, loc. cit., §§ 4-16.

dove sono le R, S , dei nuovi polinomi; e la relazione di Volterra si scriverà nella forma molto semplice

$$(5) \quad \alpha \beta = 1.$$

Avremo dunque che

$$(5') \quad \alpha \beta = 1, \quad \alpha_i \beta_i = 1 \quad \text{per } i = 1, 2, \dots, m,$$

$$R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \frac{1}{\alpha_1^{h_1} \alpha_2^{h_2} \dots \alpha_m^{h_m}} R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \frac{1}{\alpha_1^{q_1} \alpha_2^{q_2} \dots \alpha_m^{q_m}} S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$$

dove le funzioni $R_1 S_1$ sono ancora dei nuovi polinomi, ma nelle sole α_i , e finalmente che

$$\frac{R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}{\alpha_1^{h_1} \alpha_2^{h_2} \dots \alpha_m^{h_m}} = \frac{\alpha_1^{p_1} \alpha_2^{p_2} \dots \alpha_m^{p_m}}{S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)}$$

ossia

$$(6) \quad R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m), S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \alpha_1^{g_1+h_1} \alpha_2^{g_2+h_2} \dots \alpha_m^{g_m+h_m}.$$

I due membri di questa equazione sono polinomi eguali di valore e perciò sono eguali di forma ⁽¹⁾ e hanno eguali i loro coefficienti corrispondenti. Quindi si ha che

$$R_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \alpha_1^{r_1} \alpha_2^{r_2} \dots \alpha_m^{r_m}$$

$$S_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m) = \alpha_1^{g_1+h_1-r_1} \alpha_2^{g_2+h_2-r_2} \dots \alpha_m^{g_m+h_m-r_m}$$

nelle quali espressioni le r_i sono numeri interi tali che $r_i \geq 0$, $g_i + h_i - r_i \geq 0$, per $i = 1, 2, \dots, m$.

Ritornando alle R, S vediamo che esse si possono ridurre alle forme

$$R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{r_1-h_1} \alpha_2^{r_2-h_2} \dots \alpha_m^{r_m-h_m}$$

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{h_1-r_1} \alpha_2^{h_2-r_2} \dots \alpha_m^{h_m-r_m}$$

ossia, tenendo conto delle (5'),

$$R(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{p_1} \alpha_2^{p_2} \dots \alpha_m^{p_m} \beta_1^{q_1} \beta_2^{q_2} \dots \beta_m^{q_m}$$

$$S(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \alpha_1^{q_1} \alpha_2^{q_2} \dots \alpha_m^{q_m} \beta_1^{p_1} \beta_2^{p_2} \dots \beta_m^{p_m},$$

dove le $p_i q_i$ sono numeri interi positivi o nulli tali che $p_i q_i = 0$ per $i = 1$,

⁽¹⁾ Evans, loc. cit., §§ 1-5.

2, ... m. E quindi ritornando alle variabili K, k, K_i, k_i , avremo come condizioni necessarie che le K, k si possono scrivere nelle forme simboliche

$$(7) \quad \begin{aligned} K &= 1 - (1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \dots (1 - K_m)^{p_m} \\ &\quad (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_2)^{q_2} \dots (1 - k_m)^{q_m} \\ k &= 1 - (1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \dots (1 - K_m)^{q_m} \\ &\quad (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} \dots (1 - k_m)^{p_m} . \end{aligned}$$

4. Che le formule (7), quando sono scelte arbitrariamente le p_i , purchè soddisfino alle condizioni del teorema, rappresentano veramente funzioni associate segue dalla forma delle stesse (7), perchè soddisfano ovviamente alla equazione (1), anche nel caso generale in cui le funzioni K_i non sono più ristrette ad essere funzioni di nullità. È dunque completata la dimostrazione del teorema.

5. Consideriamo il caso speciale di due funzioni permutabili K_1, K_2 colle loro funzioni associate k_1, k_2 . Applicando le (7) si ha il teorema che *le due funzioni K e k date per le formule simboliche*

$$(8) \quad \begin{aligned} K &= 1 - (1 - K_1) (1 - K_2) = K_1 + K_2 - K_1 K_2 \\ k &= 1 - (1 - k_1) (1 - k_2) = k_1 + k_2 - k_1 k_2 \end{aligned}$$

sono associate.

Dalle espressioni (8) si possono generare le espressioni più generali (7), il che si verifica facilmente. Infatti partendo dalle formule (7) applicando la (8) si ha che

$$\begin{aligned} 1 - (1 - K_s) (1 - K) &= \\ &= 1 - (1 - K_s) (1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \dots (1 - K_m)^{p_m} \\ &\quad (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_2)^{q_2} (1 - k_m)^{q_m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 - (1 - k_s) (1 - k) &= \\ &= 1 - (1 - k_s) (1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \dots (1 - K_m)^{q_m} \\ &\quad (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} (1 - k_m)^{p_m} \end{aligned}$$

e anche che

$$\begin{aligned} 1 - (1 - k_s) (1 - K) &= \\ &= 1 - (1 - k_s) (1 - K_1)^{p_1} (1 - K_2)^{p_2} \dots (1 - K_m)^{p_m} \\ &\quad (1 - k_1)^{q_1} (1 - k_2)^{q_2} \dots (1 - k_m)^{q_m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 - (1 - K_s) (1 - k) &= \\ &= 1 - (1 - K_s) (1 - K_1)^{q_1} (1 - K_2)^{q_2} \dots (1 - K_m)^{q_m} \\ &\quad (1 - k_1)^{p_1} (1 - k_2)^{p_2} \dots (1 - k_m)^{p_m} , \end{aligned}$$

e quindi scegliendo convenientemente la K_s o la k_s possiamo far crescere di un'unità una qualsiasi delle p_i, q_i .

6. Nella Nota sopracitata ⁽¹⁾ abbiamo trattato la combinazione dei due nuclei speciali K_1 e $K_2 = -K_1$. Abbiamo veduto che la funzione associata alla funzione

$$K = \int_y^\infty K_1(x, \xi) K_1(\xi, y) d\xi = K_1^2$$

è la funzione

$$k = \int_y^\infty k_1(x, \xi) k_2(\xi, y) d\xi = k_1 k_2,$$

dove k_1 è la funzione associata alla K_1 e k_2 quella associata alla $K_2 = -K_1$.

Però ponendo $K_2 = -K_1$ nell'equazione (8) si avrà che

$$\begin{aligned} K &= K_1^2 \\ k &= k_1 + k_2 - k_1 k_2. \end{aligned}$$

Quindi ricaviamo il fatto che in questo caso

$$k_1 + k_2 = 2 k_1 k_2$$

e anche che

$$k = \frac{1}{2} (k_1 + k_2)$$

il che si può verificare direttamente dalle formule iterative per le k_1, k_2 . Abbiamo dunque il teorema:

TEOREMA. La funzione associata alla funzione $\int_y^\infty K(x, \xi) K(\xi, y) d\xi$ si può scrivere

$$\frac{1}{2} (k(x, y) + k'(x, y)),$$

dove $k(x, y)$ è associata a $K(x, y)$ e $k'(x, y)$ a $-K(x, y)$.

7. La questione generale che abbiamo risoluto si può considerare anche dal punto di vista geometrico. Cerchiamo le trasformazioni più generali

$$\begin{aligned} X_i &= P_i(x_1, x_2, \dots, x_m, y_1, y_2, \dots, y_m) \\ Y_i &= Q_i(x_1, x_2, \dots, x_m; y_1, y_2, \dots, y_m) \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

tali che si abbia

$$X_i Y_i = X_i + Y_i \quad i = 1, 2, \dots, n$$

⁽¹⁾ A pag. 455. Il fatto che $k = k_1 k_2$ si può ricavare in modo diretto. Colla notazione simbolica si ha

$$k_1 = -K_1/(1 - K_1), k_2 = K_1/(1 + K_1)$$

e perciò

$$k_1 k_2 = -K_1^2/(1 - K_1^2),$$

il che dice che la $k_1 k_2$ è associata alla K_1^2 . Sulla corrispondenza dei problemi algebrici e integrali, vedi V. Volterra. Rend. della R. Acc. dei Lincei, serie 5^a, vol. XIX, 20 febbraio 1910; e vol. XX, 6 agosto 1911.

quando si ha

$$x_i y_i = x_i + y_i \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

e

$$X_i = Y_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

quando si ha

$$x_i = y_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m,$$

essendo le P_i, Q_i funzioni razionali intere delle variabili x_i, y_i .

Si vede subito dall'analisi dell'articolo 3, che quando si ha $x_i y_i = x_i + y_i$ per $i = 1, 2, \dots, m$ le trasformazioni più generali di questa specie devono ridursi alle forme

$$P'_i = 1 - \alpha_i (1 - x_1)^{p_1^i} (1 - x_2)^{p_2^i} \dots (1 - x_m)^{p_m^i} \\ (1 - y_1)^{q_1^i} (1 - y_2)^{q_2^i} \dots (1 - y_m)^{q_m^i}$$

$$Q'_i = 1 - \frac{1}{\alpha_i} (1 - y_1)^{q_1^i} (1 - y_2)^{q_2^i} \dots (1 - y_m)^{q_m^i} \\ (1 - x_1)^{p_1^i} (1 - x_2)^{p_2^i} \dots (1 - x_m)^{p_m^i}$$

in cui $p_s^i q_s^i = 0$ per s, i qualsiasi, e le α_i sono delle costanti arbitrarie, purchè diverse dallo zero. E quindi per una generalizzazione di un teorema del Noether dovuta al Severi ⁽¹⁾ si ha che le trasformazioni più generali, polinomi, si possono scrivere come le seguenti:

$$X_i = \sum_{s=1}^m \{ (x_s y_s - x_s - y_s) H_{si} \} + P'_i \left[1 + \sum_{s=1}^m \{ (x_s y_s - x_s - y_s) H'_{si} \} \right]$$

$$Y_i = \sum_{s=1}^m \{ (x_s y_s - x_s - y_s) L_{si} \} + Q'_i \left[1 + \sum_{s=1}^m \{ (x_s y_s - x_s - y_s) L'_{si} \} \right]$$

$$i = 1, 2, \dots, n,$$

in cui le $H_{si}, H'_{si}, L_{si}, L'_{si}$ sono funzioni razionali intere arbitrarie.

Il problema geometrico ammette delle generalizzazioni ovvie.

8. Consideriamo finalmente il caso generale in cui le funzioni K_i non sono sottomesse a nessuna condizione di permutabilità. Il polinomio P deve essere tale che, scelte le K_i permutabili, esso si riduca alla forma data dall'equazione (7). Un tale polinomio

$$P = 1 - (1 - K_{i_1})^{p_1} (1 - k_{s_1})^{q_1} (1 - K_{i_2})^{p_2} (1 - k_{s_2})^{q_2} \dots (1 - K_{i_l})^{p_l} (1 - k_{s_l})^{q_l}$$

⁽¹⁾ F. Severi, *Rappresentazione di una forma qualunque per combinazione lineare di più altre*. Rend. della R. Accademia dei Lincei, vol. XI, ser. 5ª, 1º sem., 2 febbraio 1902. Nel nostro caso di uno spazio di $2n+1$ coordinate omogenee le m ipersuperficie sono cilindri che si tagliano in una varietà priva di parti multiple.

in cui nè le K_i , scelte fra le K_1, K_2, \dots, K_m , nè le k_s , scelte fra le k_1, k_2, \dots, k_m , sono necessariamente tutte diverse fra loro, ma sono tali che $K_{i_r} \neq K_{s_r}$ per $r = 1, 2, \dots, z$, e in cui le $p_1, p_2, \dots, p_z, q_1, q_2, \dots, q_z$ sono numeri interi qualsiasi, positivi o nulli. Infatti le equazioni

$$(9) \quad \begin{aligned} K &= 1 - (1 - K_{i_1})^{p_1} (1 - k_{s_1})^{q_1} (1 - K_{i_2})^{p_2} (1 - k_{s_2})^{q_2} \dots \\ &\quad (1 - K_{i_z})^{p_z} (1 - k_{s_z})^{q_z} \\ k &= 1 - (1 - K_{s_1})^{q_1} (1 - k_{i_1})^{p_1} \dots \\ &\quad (1 - K_{s_2})^{q_2} (1 - k_{i_2})^{p_2} (1 - K_{s_z})^{q_z} (1 - k_{i_z})^{p_z} \end{aligned}$$

danno ovviamente due funzioni associate, essendo le K_i delle funzioni continue qualsiasi. Ma non è evidente che queste siano le sole forme possibili.

Anche qui dalle formule particolari nel caso di due funzioni

$$(10) \quad \begin{aligned} K &= K_1 + K_2 - K_1 K_2 \\ k &= k_1 + k_2 - k_1 k_2 \end{aligned}$$

si possono generare quelle generali (9). Applicazioni interessanti si hanno delle (10) scegliendo le funzioni $K_1 K_2$ dalle otto funzioni $\varphi(x), \psi(x), \varphi(y), \psi(y)$, e le loro funzioni associate.

Matematica. — *Su le funzioni ordinatrici delle funzioni reali di una o più variabili reali.* Nota di FILIPPO SIBIRANI, presentata dal Socio SOMIGLIANA.

1. Il prof. Somigliana si è occupato in due Note inserite in questi Rendiconti ⁽¹⁾ della definizione e costruzione di funzioni non decrescenti che prendono tutti i valori di una assegnata funzione reale limitata continua di una variabile reale in un dato intervallo $a \dots b$. Tali funzioni si presentano nella soluzione di un problema di idrostatica.

Riassumiamo brevemente i suoi risultati. Diviso l'intervallo $a \dots b$ in parti $\delta_1 \delta_2 \dots \delta_n$ nelle quali la data funzione $f(x)$ abbia i minimi $m_1 m_2 \dots m_n$ e i massimi $M_1 M_2 \dots M_n$, si definisca una funzione $\psi_n(x)$ che in $\delta_1 \delta_2 \dots \delta_n$ prende rispettivamente i valori $m'_1 \leq m'_2 \leq \dots \leq m'_n$ essendo questo il gruppo ordinato dei minimi $m_1 m_2 \dots m_n$ e nei punti di divisione di due intervalli $\delta_i \delta_{i+1}$ il valore $\frac{1}{2}(m_i + m_{i+1})$; ed ancora si definisca una funzione $\Psi_n(x)$ che negli stessi intervalli prende i valori $M'_1 \leq M'_2 \leq \dots \leq M'_n$ essendo questo il gruppo ordinato dei massimi $M_1 M_2 \dots M_n$, e nei punti di separazione di $\delta_i \delta_{i+1}$ il valore $\frac{1}{2}(M'_i + M'_{i+1})$.

⁽¹⁾ *Sulle funzioni reali di una variabile*, vol. VIII, ser. 5^a, 1° sem.; *Considerazioni sulle funzioni ordinate*, vol. VIII, ser. 5^a, 2° sem.

Definita una legge di divisione di $a \dots b$ in modo che per n tendente all'infinito gli intervalli parziali $\delta_1 \delta_2 \dots \delta_n$ tendano uniformemente allo zero, si dimostra che se $\Psi_n(x)$ tende ad una funzione limite determinata $\psi(x)$, ad essa pure tende la $\psi_n(x)$ ed una qualsivoglia funzione costruita come le ψ_n e Ψ_n , salvo a prendere, in luogo dei massimi e dei minimi, n valori di $f(x)$ scelti comunque negli intervalli detti. Questa funzione limite, se esiste, non dipende dunque dalla scelta dei valori di $f(x)$ negli intervalli, ma non è indipendente dalla legge di divisione di $a \dots b$.

Invece delle funzioni ψ_n e Ψ_n di dianzi, si definisca una funzione $\varphi_n(x)$ nel seguente modo: siano $\delta_1 \delta_2 \dots \delta_n$ gli intervalli in cui $a \dots b$ è decomposto, $f(x_1) f(x_2) \dots f(x_n)$ n valori scelti di $f(x)$ in ciascun intervallo: siano $f(x'_1) f(x'_2) \dots f(x'_n)$ gli stessi valori ordinati in ordine non decrescente, $\delta'_1 \delta'_2 \dots \delta'_n$ gli intervalli corrispondenti. Si ricomponga $a \dots b$ coi segmenti $\delta'_1 \delta'_2 \dots \delta'_n$ succedentisi nell'ordine scritto: la funzione $\varphi_n(x)$ è quella che ha nei detti segmenti i valori $f(x'_1) f(x'_2) \dots f(x'_n)$. Sotto certe condizioni è dimostrato che al tendere di n all'infinito $\varphi_n(x)$ tende ad una funzione non decrescente che prende tutti i valori di $f(x)$ e di più il suo integrale in $a \dots b$ ha lo stesso valore dell'integrale di $f(x)$ pure in $a \dots b$.

La dimostrazione dell'esistenza di una tale funzione è fatta dal professore Somigliana nell'ipotesi che $f(x)$ abbia un numero finito di tratti di invariabilità e il gruppo di punti in cui assume uno stesso valore (distinto da quelli assunti nei tratti di invariabilità) abbia un numero finito di gruppi derivati i quali appartengano al gruppo primitivo.

Una tale funzione, detta dal prof. Somigliana funzione *ordinata* di $f(x)$, coincide, nel caso della mancanza di tratti di invariabilità, con la funzione $\Gamma(x)$ definita mediante le relazioni

$$\Gamma(a + l_A) = \Gamma(b - L_A) = f(x_A)$$

ove l_A ed L_A rappresentano la somma di tutti gli intervalli nei quali $f(x)$, supposta continua, è minore, o maggiore, rispettivamente, del valore A che essa assume nei punti x_A .

La seconda delle Note citate contiene ancora una estensione del professore Volterra della definizione di funzione ordinata nel caso che $f(x)$ sia completamente arbitraria: ma io mi limiterò, nel seguito, alla considerazione di funzioni continue.

E precisamente io dimostro l'esistenza di una funzione continua non decrescente che prende tutti i valori di $f(x)$ in $a \dots b$ ed ivi ha l'integrale uguale a quello di $f(x)$, supponendo solamente che quest'ultima sia limitata e continua; a codesta funzione do il nome di *funzione ordinatrice* di $f(x)$. Estendo poi il concetto di funzioni ordinatrici, e ne mostro l'esistenza, per funzioni di più variabili, per le quali c'è luogo a considerare funzioni ordinatrici di specie diverse. Accenno infine ad un problema di idrostatica

la cui soluzione è rimandata alla considerazione di funzioni ordinatrici di funzioni di più variabili.

2. Sia $f(x)$ una funzione reale della variabile reale x nell'intervallo $a \dots b$, ivi continua ed avente il minimo μ ed il massimo M .

Di siffatta funzione $f(x)$ esiste una funzione ordinatrice.

Sia A un valore compreso fra μ e M , gli estremi inclusi. Esisterà la misura dell'insieme dei punti in cui $f(x) < A$; codesta misura $m[I\{f(x) < A\}]$ indichiamola, per brevità, con λ_A : esisteranno del pari $m[I\{f(x) = A\}]$ e $m[I\{f(x) > A\}]$, cioè le misure degli insiemi dei punti in cui $f(x) = A$ e dei punti in cui $f(x) > A$; le indicheremo con λ_A e L_A .

Si definisca in $a \dots b$ una funzione con le condizioni seguenti: se $\lambda_A = 0$, in $x = a + l_A$ abbia il valore A ; se $\lambda_A \neq 0$ la funzione abbia il valore A in $x = a + l_A$, in $x = a + l_A + \lambda_A = b - L_A$ e nei punti intermedi: facendo percorrere ad A tutti i valori da μ a M resta in $a \dots b$ definita una funzione che prende tutti i valori da μ ad M . Essa è non decrescente, giacchè $l_{A'} > l_A$ se $A' > A$; è continua, perchè, se così non fosse, avrebbe in un punto un salto da un valore B ad uno maggiore B' ed in nessun punto assumerebbe i valori compresi fra B e B' , ciò che è contraddittorio alla proprietà di ammettere tutti i valori da μ a M .

Ora, se tanto per la funzione così definita quanto per la $f(x)$ si definisce l'integrale esteso all'intervallo $a \dots b$ col metodo di Lebesgue, risulta immediatamente che i due integrali sono uguali.

Con ciò è provato che la funzione dianzi definita è una funzione ordinatrice di $f(x)$; la si può rappresentare con $Of(x)$.

3. Per una funzione continua di due variabili $f(x, y)$ definita in un campo \mathcal{A} quadrabile, ivi avente il minimo μ ed il massimo M , c'è luogo a definire funzioni ordinatrici di due specie: a) una funzione ordinatrice rispetto ad entrambe le variabili, che si può rappresentare con $Of(xy)$ continua in \mathcal{A} che assume tutti i valori compresi fra μ ed M , non decrescente nelle direzioni parallele agli assi e tale che

$$\int_{\mathcal{A}} f(xy) dx dy = \int_{\mathcal{A}} Of(xy) dx dy;$$

b) una funzione ordinatrice rispetto ad x , che si può indicare con $O_x f(xy)$, la quale sia continua in \mathcal{A} , in guisa che su ogni retta $y = \bar{y}$ sia $O_x f(x\bar{y})$ una funzione ordinatrice della funzione (di x) $f(x\bar{y})$ e conseguentemente sia

$$\int_{\mathcal{A}} f(xy) dx dy = \int_{\mathcal{A}} O_x f(xy) dx dy.$$

Il campo \mathcal{A} abbia, in questo caso, per contorno due curve rappresentate da due equazioni $x = \alpha(y)$, $x = \beta(y)$ con $\alpha(y)$ e $\beta(y)$ funzioni continue, ad un valore, nell'intervallo $a \dots b$, essendo a e b le ordinate massima e minima

del contorno stesso. Il contorno può, eventualmente, oltre le dette curve comprendere due segmenti sulle rette $y = a$ e $y = b$.

Si può considerare analogamente una funzione ordinatrice rispetto ad y , $O_y f(xy)$ dotata delle proprietà analoghe a quelle della precedente, fatte sul contorno di \mathcal{A} analoghe ipotesi.

4. Cominciamo con il dimostrare che

di una funzione $f(xy)$ soddisfacente alle condizioni esposte in principio del § 3 esiste una funzione ordinatrice $O_f(xy)$.

Se A è un numero compreso fra μ e M , esisterà la misura superficiale dei punti in cui $f(xy) < A$, quella dei punti in cui $f(xy) = A$ e quella dei punti in cui $f(xy) > A$. Si porrà

$$m_s[I\{f(xy) < A\}] = g_A; \quad m_s[I\{f(xy) = A\}] = \gamma_A; \\ m_s[I\{f(xy) > A\}] = G_A.$$

Ora si osservi che se d è un asse, per l'origine degli assi, nel 1° e 3° quadrante, su cui la direzione positiva sia quella che forma con la direzione positiva dell'asse x un angolo acuto, ogni retta r normale a d e che abbia qualche punto in comune con \mathcal{A} , dà luogo, insieme con la parte del contorno di \mathcal{A} che sta rispetto ad r dalla banda negativa di d , ad uno o più pezzi di \mathcal{A} la somma delle cui aree in valore assoluto è determinata.

Ciò posto, sia r_A la retta normale a d che con la parte anzidetta del contorno di \mathcal{A} limita un'area g_A . Definiamo in \mathcal{A} una funzione con le seguenti condizioni: se $\gamma_A = 0$, nei punti della retta r_A che appartengono a \mathcal{A} la funzione abbia il valore A ; se $\gamma_A \neq 0$, nei punti della porzione di \mathcal{A} limitata dalle rette r_A e da quella parallela che con la precedente e con il contorno di \mathcal{A} forma l'area γ_A e sul contorno di detta porzione, la funzione abbia il valore A . Al variare di A da μ a M , in \mathcal{A} è definita una funzione non decrescente nelle direzioni parallele agli assi, che prende tutti i valori da μ a M .

Essa funzione è continua; per la costanza della funzione sulle rette normali a d , basta provare la continuità nella direzione d . Poichè in questa direzione la funzione è non decrescente, la discontinuità non potrebbe consistere che in un salto da un valore B ad uno maggiore B' ed allora la funzione non prenderebbe in nessun punto i valori compresi fra B e B' , ciò che non può essere.

La definizione di integrale di campo di Lebesgue applicata alla funzione $f(xy)$ e alla funzione così definita fa vedere che gli integrali estesi a \mathcal{A} delle due funzioni coincidono.

La funzione definita nel modo dianzi esposto è una funzione ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad entrambe le variabili.

5. Veniamo ora alla dimostrazione dell'esistenza della funzione ordinatrice rispetto ad x : analoga dimostrazione vale per la funzione ordinatrice rispetto ad y . Il campo \mathcal{A} soddisfa alle condizioni del § 3, b).

Su ogni retta $y = \bar{y}$ la funzione $f(xy)$ diviene $f(x\bar{y})$ funzione della sola x ; come tale sia $Of(x\bar{y})$ la funzione ordinatrice costruita come è detto al § 2. Se tale costruzione si fa per tutte le rette parallele ad x condotte per i punti dell'asse y di ordinate comprese fra a e b , viene a definirsi in \mathcal{A} una funzione $\Phi(xy)$ la quale prende tutti i valori da μ a M e che soddisfa alla relazione

$$\int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} f(xy) dx = \int_{\alpha(y)}^{\beta(y)} \Phi(xy) dx,$$

da cui discende tosto

$$\int_{\mathcal{A}} f(xy) dx dy = \int_{\mathcal{A}} \Phi(xy) dx dy.$$

Resta da provarsi che $\Phi(xy)$ è continua in \mathcal{A} , per vedere che essa funzione è una funzione ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad x .

A quest'uopo premettiamo qualche semplice considerazione.

Se $\varphi(x)$ è una funzione continua definita in un intervallo $\alpha \dots \beta$ denotiamo con $l_A^\varphi, \lambda_A^\varphi, L_A^\varphi$ i numeri l_A, λ_A, L_A del § 2 relativi alla funzione $\varphi(x)$ e denotiamo con x_{A-0}^φ il punto $\alpha + l_A^\varphi$ e con x_{A+0}^φ il punto $\alpha + l_A^\varphi + \lambda_A^\varphi = \beta - L_A^\varphi$.

Allora, per una qualunque funzione $\chi(x)$ compresa fra $\varphi(x) - \sigma$ e $\varphi(x) + \sigma$, si avrà

$$\begin{aligned} x_{A-0}^{\varphi+\sigma} &< x_{A-0}^\chi < x_{A-0}^{\varphi-\sigma} \\ x_{A+0}^{\varphi+\sigma} &< x_{A+0}^\chi < x_{A+0}^{\varphi-\sigma} \end{aligned}$$

ossia

$$\begin{aligned} x_{(A-\sigma)-0}^\varphi &< x_{A-0}^\chi < x_{(A+\sigma)-0}^\varphi \\ x_{(A-\sigma)+0}^\varphi &< x_{A+0}^\chi < x_{(A+\sigma)+0}^\varphi. \end{aligned}$$

Se ne deduce che la $\chi(x)$ nell'intervallo $x_{(A-\sigma)+0}^\varphi \dots x_{(A+\sigma)-0}^\varphi$ è compresa fra $A - 2\sigma$ ed $A + 2\sigma$.

Veniamo ora alla dimostrazione che abbiamo in vista.

Sia $x_0 y_0$ un punto interno a \mathcal{A} , in cui $\Phi(x_0 y_0) = A$. Sopra ciascuna retta $y = y'$ la $\Phi(x y')$ e la $f(x y')$ diventano funzioni di x nell'intervallo $\alpha(y') \dots \beta(y')$. Sulla retta $y = y_0$ nell'intervallo $\alpha(y_0) \dots \beta(y_0)$ siano x_{A-0}, y_0 ,

x_{A+0}, y_0 rispetto alle funzioni $f(xy_0)$ o $\Phi(xy_0)$ le ascisse dei punti analoghi a quelli di ascissa $x_{A-0}^{\varphi}, x_{A+0}^{\varphi}$ nell'intervallo $a \dots b$ rispetto alla funzione $\varphi(x)$ di dianzi.

Sia σ un numero prefissato piccolo ad arbitrio e sia η un numero inferiore a $x_0 - x_{\left(\frac{A-\sigma}{4}\right)+0, y_0}$ e a $x_{\left(\frac{A-\sigma}{4}\right)-0, y_0} - x_0$: esisterà un numero positivo δ così fatto che entro la striscia limitata dalle rette $y = y_0 - \delta$, $y = y_0 + \delta$ siano soddisfatte le seguenti condizioni: le oscillazioni di $\alpha(y)$ e $\beta(y)$ sono inferiori a $\frac{\eta}{4}$; su ogni retta $x = \text{costante}$, la oscillazione di $f(xy)$ è inferiore a $\frac{\sigma}{4}$.

Se tutte le funzioni $f(xy')$ e $\Phi(xy')$ fossero definite nello stesso intervallo di valori x , $\alpha(y_0) \dots \beta(y_0)$, essendo per ogni y' fra $y_0 - \delta$ e $y_0 + \delta$ $f(xy')$ compreso fra $f(xy_0) - \frac{\sigma}{4}$ e $f(xy_0) + \frac{\sigma}{4}$, e tenendo conto della osservazione premessa, si dedurrebbe senza pena che nel rettangolo limitato dalle rette $y = y_0 - \delta$, $y = y_0 + \delta$, $x = x_0 - \eta$, $x = x_0 + \eta$ la $\Phi(xy)$ non oscillerebbe per più di σ . Tenendo conto della differenza di ampiezza degli intervalli $\alpha(y') \dots \beta(y')$ rispetto all'intervallo $\alpha(y_0) \dots \beta(y_0)$, si può asserire che entro il rettangolo limitato dalle rette $y = y_0 - \delta$, $y = y_0 + \delta$, $x = x_0 - \frac{\eta}{2}$, $x = x_0 + \frac{\eta}{2}$ la $\Phi(xy)$ oscilla per meno di σ .

Con ciò è provata la continuità di $\Phi(xy)$ in $x_0 y_0$. Si vede facilmente come debba modificarsi leggermente la dimostrazione nel caso che $x_0 y_0$ sia sul contorno di A .

La $\Phi(xy)$ è dunque funzione continua in A e perciò, per le già riscontrate sue proprietà, una funzione ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad x .

6. Per una funzione $f(xyz)$ reale di tre variabili reali, limitata, continua in uno spazio Σ avente volume, si possono considerare funzioni ordinatrici di tre specie:

a) una funzione ordinatrice rispetto a tutte e tre le variabili $Of(xyz)$, cioè una funzione continua in Σ , non decrescente nelle direzioni parallele agli assi, che prende tutti i valori di $f(xyz)$ e per la quale si ha

$$\int_{\Sigma} f(xyz) dx dy dz = \int_{\Sigma} Of(xyz) dx dy dz;$$

b) una funzione ordinatrice rispetto ad x e y , $O_{xy}f(xyz)$, la quale è continua in Σ e in ogni piano $z = \bar{z}$ si riduce alla funzione $O_{xy}f(xy\bar{z})$ che è ordinatrice rispetto ad entrambe le variabili della funzione (di x e y)

$f(xy\bar{z})$; e conseguentemente (se $\mathcal{A}_{\bar{z}}$ è il campo sezione di Σ con $z = \bar{z}$)

$$\int_{\mathcal{A}_{\bar{z}}} f(xy\bar{z}) dx dy = \int_{\mathcal{A}_{\bar{z}}} O_{xy} f(xy\bar{z}) dx dy;$$

$$\int_{\Sigma} f(xyz) dx dy dz = \int_{\Sigma} O_{xy} f(xyz) dx dy dz.$$

Lo spazio Σ si supporrà tale che ogni piano $z = \bar{z}$ tagli il contorno secondo una curva limitante un'area quadrabile semplicemente connessa.

Analogamente si possono considerare funzioni ordinatrici rispetto a xz e a zy , fatte, nei due casi, ipotesi analoghe, sopra Σ rispetto alle sezioni normali agli assi y e x .

c) una funzione ordinatrice rispetto alla variabile x , $O_x f(xyz)$, la quale su ogni retta $y = \bar{y}$, $z = \bar{z}$ è funzione ordinatrice della funzione di x $f(x\bar{y}\bar{z})$; conseguentemente su ogni segmento parallelo ad x cogli estremi sul contorno di Σ le funzioni $f(xyz)$ e $O_x f(xyz)$ hanno lo stesso integrale, come pure hanno lo stesso integrale esteso ad una qualsiasi superficie cilindrica colle generatrici parallele ad x limitata da una curva tracciata sul contorno di Σ ed infine è

$$\int_{\Sigma} f(xyz) dx dy dz = \int_{\Sigma} O_x f(xyz) dx dy dz.$$

Lo spazio Σ si supporrà limitato da due superfici $x = \alpha(yz)$ $x = \beta(yz)$ con α e β funzioni continue, ad un valore, ed eventualmente da una superficie cilindrica a generatrici parallele ad x .

Analogamente si possono considerare funzioni ordinatrici di $f(xyz)$ rispetto ad y o rispetto a z , fatte, nei due casi, ipotesi analoghe per il contorno di Σ .

Le dimostrazioni dell'esistenza delle funzioni ordinatrici delle tre specie si fa seguendo una spontanea generalizzazione dei metodi usati per le funzioni di due variabili.

Su ogni retta $y = \bar{y}$, $z = \bar{z}$ si costruisca della $f(x\bar{y}\bar{z})$ la funzione ordinatrice rispetto ad x come è stato svolto al § 2; si costruisce allora una funzione ordinatrice $O_x f(xyz)$.

Su ogni piano $z = \bar{z}$ si costruisca la funzione ordinatrice rispetto ad x e y come è svolto al § 5, avendo cura che gli assi d abbiano per tutti i piani la stessa direzione; si dà luogo così ad una funzione $O_{xy} f(xyz)$.

Facilmente si definisce una $O_f(xyz)$. Siano n_λ , v_λ , N_λ le misure cubiche degli insiemi dei punti in cui $f(xyz)$ è minore di A , uguale ad A , maggiore di A ; sia d un asse, per l'origine degli assi, nel 1° e 7° ottante, orientato in guisa che positiva sia la direzione formante un angolo acuto con la direzione positiva dell'asse x . Se p_λ è il piano normale a d che con

quella parte del contorno di Σ che sta dalla banda negativa di d rispetto a p_A forma un volume di valore assoluto n_A , su questo piano si definisca una funzione $\varphi(xyz)$ avente il valore A . Se $v_A \neq 0$, oltre che nel detto piano, anche nel piano parallelo al precedente che con esso stacca da Σ un volume v_A e nei punti di Σ compresi fra i detti piani, sia pure $\varphi(xyz) = A$: facendo variare A dal minimo al massimo di $f(xyz)$, la $\varphi(xyz)$ è una funzione ordinatrice di $f(xyz)$ rispetto a tutte e tre le variabili.

Per l'analogia delle considerazioni che si debbono fare, lasceremo di sviluppare le dimostrazioni.

Per una funzione reale di n variabili reali $f(x_1 x_2 x_3 \dots x_n)$, limitata continua in uno spazio S_n , fatte convenienti ipotesi sul contorno di esso spazio, esistono funzioni ordinatrici di n specie, cioè ordinatrici rispetto a tutte le variabili, rispetto a $n - 1$, a $n - 2 \dots$ variabili.

7. Osserviamo che nella costruzione della funzione $Of(xy)$ ordinatrice di $f(xy)$ rispetto ad entrambe le variabili, alle rette r_A si possono sostituire le curve di famiglia di curve $\theta(xy) = c$ delle quali per ogni punto di d ne passi una ed una sola incontrata in un punto solo da ogni parallela agli assi. Del pari, nella costruzione della funzione $Of(xyz)$ ordinatrice rispetto a tutte e tre le variabili, si può sostituire ai piani p_A normali a d una famiglia di superficie $\theta(xyz) = c$, delle quali per ogni punto di d ne passi una ed una sola incontrata in un sol punto da ogni parallela agli assi.

Infine indichiamo una quistione la cui soluzione è rimandata alla costruzione di una funzione ordinatrice di più variabili: un vaso di forma qualunque contiene un liquido eterogeneo pesante distribuito secondo una legge qualsiasi; trovare la distribuzione di equilibrio stabile, ammettendo che tale distribuzione sia quella in cui nessuna molecola è soprastante ad una di densità minore.

Fisica. — *Misure di velocità di otturatori fotografici.* Nota di GIULIO CESARE TRABACCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Se a chi coltiva la tecnica fotografica con intendimenti artistici è sufficiente di conoscere approssimativamente la velocità del proprio otturatore, cui è subordinata la durata di esposizione della lastra, questa velocità deve essere rigorosamente determinata da chi si occupa di fotografia dal punto di vista scientifico.

È noto che, a parte i metodi fotometrici come quelli di A. W. Scott ⁽¹⁾, Weber ⁽²⁾ ed altri simili, i quali richiedono un apprezzamento personale, i metodi più diffusi per queste misure consistono in generale nel fotografare

⁽¹⁾ Brit. Journal Phot., 1886, pag. 621; Phot. Wochembl, 1889, S. 18.

⁽²⁾ Phot. Mitth. 1891, pag. 43.

un punto luminoso animato da un moto circolare uniforme di cui sia nota la velocità.

Si deduce la velocità dell'otturatore misurando l'arco fotografato sulla lastra.

Ora io osservo: se l'otturatore in esperimento è, come il più comunemente accade, un otturatore di lastra, poichè la velocità con cui si muove il punto immagine è paragonabile con la velocità della fessura della tendina, evidentemente a seconda che il tratto fotografato corrisponde ad un movimento del punto luminoso nel senso del movimento della fessura o in un

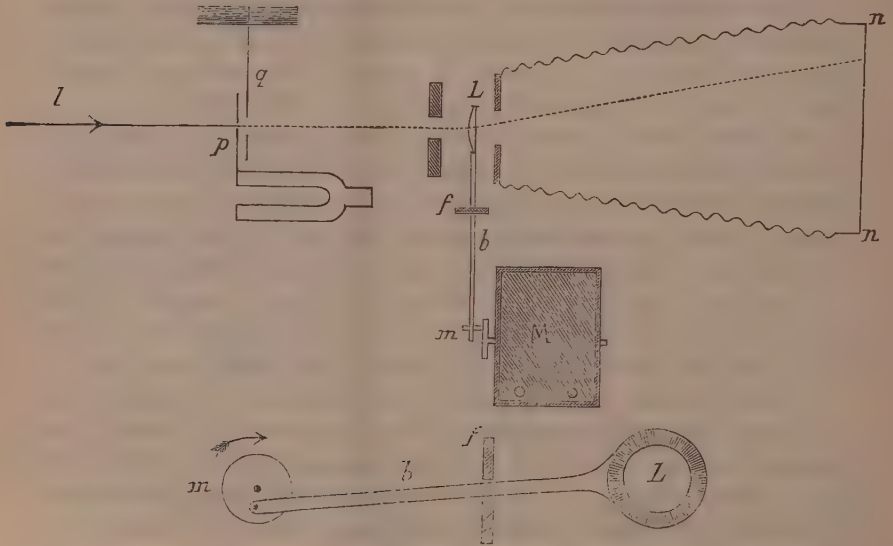


FIG. 1.

senso contrario, si avranno in due esperienze fatte con l'otturatore nelle identiche condizioni due risultati differenti.

E perciò, a parte la difficoltà di misurare la velocità del punto mobile, questi metodi debbono essere destituiti di ogni fondamento, specie quando si tratti di sperimentare otturatori di lastra. Non sarebbero quindi da attribuirsi agli otturatori certe gravi irregolarità di funzionamento da molti lamentate, ma al metodo con cui le velocità vengono misurate.

Io infatti non ho riscontrato grandi anomalie, nè gravi variazioni col tempo, sperimentando vari tipi di otturatori con un metodo che ora descriverò e che, se non è così semplice come quelli di Eder ⁽¹⁾, Bayer ⁽²⁾ e di

⁽¹⁾ Phot. corresp. 1890, pag. 364.

⁽²⁾ Id. id., 1891, pag. 227.

altri simili più recenti, ha però il vantaggio di concedere una grande esattezza e una sufficiente regolarità di funzionamento.

Infatti ripetendo per 5 volte in 5 giorni differenti la stessa misura non ho trovato scarti superiori a $\frac{1}{500}$ di m^s su $\frac{1}{15} \cdot m^s$

Un fascio di raggi solari o di luce elettrica l può attraversare due fori di spillo praticati in due laminette di alluminio p e q di cui una, ad es. p , è portata da una branca di un corista di cui è nota la frequenza.

La lente L che proietta il punto luminoso sulla lastra nn , è portata da una specie di biella che in f scorre a dolce frizione entro un anello e dall'altro estremo è collegata con un eccentrico montato in m sull'albero di un piccolo motore.

È chiaro che quando questo funziona, il centro della lente assume [a seconda della posizione dell'anello f], un movimento circolare od ellittico, la cui ampiezza si può regolare regolando l'eccentrico m ; in tal modo il raggio l assume un movimento conico e quindi descrive sulla lastra nn una linea chiusa circolare od ellittica.

Finchè il corista non vibra evidentemente tale linea è continua, ma si spezza in tanti puntini quando il corista entra in vibrazione, poichè in tali condizioni la luce ora passa ed ora no attraverso i due fori di spillo, trovandosi essi in corrispondenza solo quando il corista passa per la posizione di riposo.

È ovvio che, pur non conoscendosi la velocità del centro della lente, velocità *che può anche essere non uniforme*, ma nota soltanto la frequenza del corista (che si può conoscere con grande esattezza) se noi metteremo l'otturatore da studiare in x e, fattolo funzionare, otterremo sulla lastra N puntini, vuol dire che attraverso quella certa regione dell'otturatore per cui passa il raggio L la luce agisce per tutto il tempo che il corista impiega a compiere N vibrazioni semplici e quindi per un tempo perfettamente determinato.

Si vede che l'errore che si può commettere è dell'ordine della durata di una vibrazione semplice e cioè, se per esempio si usa un corista che dà 1000 vibrazioni semplici, l'errore possibile sarà di un millesimo di minuto secondo.

Nelle esperienze da me fatte ho usato un corista che dà 870 v. s. e non ne ho usato uno di altezza superiore perchè non dovevo far misure di tempi molto inferiori a $\frac{1}{50}$ di m^s .

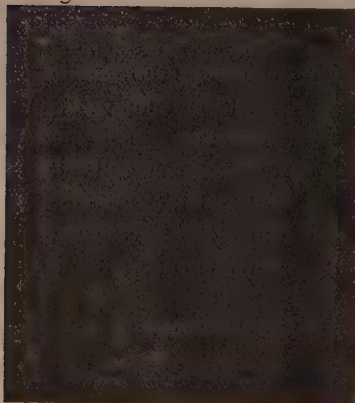
Con il metodo qui sopra descritto e che, secondo me, non presenta l'inconveniente cui accennavo in principio ho trovato sempre errati i dati delle velocità degli otturatori forniti dalle case anche le più rinomate.

Riporto in prova di ciò alcune cifre relative a due otturatori delle case Thornton-Pickard di Londra e Büttner di Laubegast:

Ottur. Thornton-Pickard		Ottur. Büttner	
Val. Ind.	Val. mis.	Val. Ind.	Val. mis.
1/15 m ^s	0,53/15 m ^s	1/15 m ^s	0,59/15 m ^s
1/20 "	0,62/20 "	1/45 "	1,03/45 "
1/25 "	0,56/25 "	1/75 "	1,98/75 "
1/40 "	0,92/40 "	1/90 "	2,17/90 "
1/60 "	1,24/60 "		
1/80 "	1,56/80 "		

A titolo di esempio aggiungo due fotogrammi (fig. 2) che si riferiscono alla tabella qui sopra riportata.

OTTURATORE THORNTON-PICKARD



IND. M^s 1/20 — mis. M^s 0.62/20



IND. M^s 1/60 — mis. M^s 1.24/60

FIG. 2.

In questi fotogrammi si deve notare che siccome la lente che io ho usato per la proiezione del punto luminoso è una lente semplice (piano-convessa) non si sono potuti avere punti di una grande nitidezza tanto più che, per quanto ho detto è necessario utilizzare le parti non centrali della lente.

Per l'esattezza delle misure però questo *non ha nessuna importanza*, come non ha importanza il fatto che, per l'elasticità della biella che porta la lente, questa descrive una linea che si allontana un po' da quella teorica (ellisse o cerchio). Quanto poi alla velocità della lente ripeto che non serve conoscerla; essa deve solo essere tale che i puntini risultino sufficientemente distinti.

Di più, siccome il fascio di raggi luminosi che esce da p è molto sottile, si può, spostando l'otturatore, studiare la durata del passaggio della luce attraverso le varie regioni di esso in modo da poterne conoscere il rendimento ed apprezzarne la regolarità di funzionamento, specialmente per ciò che riguarda il suo comportamento al centro ed agli orli dell'obbiettivo nel caso che non si tratti di un otturatore di lastra.

Per la misura di tempi più lunghi, dell'ordine ad esempio di $\frac{1}{2}$ m^{se}oh, potuto sopprimere il corista usando per sorgente luminosa un arco alimentato da corrente alternata di frequenza nota.

È chiaro che in tal caso si hanno tanti puntini per quanti mezzi periodi corrispondono alla durata dell'apertura dell'otturatore.

Nel caso mio usavo la corrente a 42 periodi per m^{se} per cui ciascun puntino corrispondeva ad $\frac{1}{84}$ di m^{se}.

Se l'apparecchio viene costruito in modo che le sue parti siano racchiuse in una scattola in modo che rimanga aperto il solo foro fisso si può servirsene utilmente per determinare la durata di lampi quali sono quelli che si usano in fotografia.

Io me ne sono giovato per lo studio di varie mescolanze a base di magnesio tanto più che dalla luminosità dei puntini si possono desumere anche le modalità della combustione della polvere-lampo.

Chimica fisica. — *Contributo allo studio dell'idrolisi. I. Idrolisi dei carbonati* ⁽¹⁾. Nota preliminare di F. AGENO e E. VALLA, presentata dal Socio R. NASINI.

I carbonati in soluzione acquosa si presentano dissociati idroliticamente, tanto più quanto più è debole la base e dalle costanti di dissociazione idrolitica si può trarre qualche conclusione sulla forza relativa delle basi stesse. Infatti nella soluzione di un sale idrolizzato AB esistono gli equilibri

$$k_1 = \frac{[A'] [B \cdot]}{[AH] [BOH]} \quad k_2 = \frac{[A'] [H \cdot]}{[AH]} \quad k_3 = \frac{[B \cdot] [OH']}{[BOH]} \quad k_4 = [H \cdot] [OH']$$

ammettendo che per la dissociazione dell'acido e della base valga la legge di diluizione di Ostwald. La costante k_1 non è altro che la costante d'idrolisi e si può ottenere dalle altre $k_1 = \frac{k_2 k_3}{k_4}$. $RT \log k_1$ è la misura della affinità dell'acido e della base

$$RT \log k_1 = RT \log k_2 + RT \log k_3 - RT \log k_4 .$$

Inversamente quando siano note le costanti d'idrolisi e dell'acido essendo k_4 noto, potremo calcolare le costanti delle varie basi e quindi confrontarne la energia.

Al grado d'idrolisi dei carbonati si può giungere in vari modi, come fu dimostrato dai vari sperimentatori che si occuparono della questione, sia studiando l'equilibrio in soluzione fra carbonati, bicarbonati, anidride carbonica ed acqua, per via analitica sia mediante misure della concentrazione degli ioni CO_3'' per via elettrometrica, sia mediante misure della concentrazione degli ioni OH' liberi nella soluzione servendosi per es. della loro azione catalitica. Seguì la prima via Bodländer ⁽²⁾ che calcolò il grado d'idrolisi dei carbonati di Ca Ba Sr e Mg dai dati della solubilità in acqua a diverse pressioni di anidride carbonica di Schloesing ⁽³⁾ e di Engler ⁽⁴⁾. Così pure Herbert e Mac Coy ⁽⁵⁾ studiano analiticamente questo equilibrio per il carbonato sodico per il quale non valgono più le ipotesi di Bodländer, data la sua solubilità molto forte. Gli autori stabiliscono per questo caso la formola

$$K = \frac{2x^2 C}{kP(1-x)} \quad \text{dove } x \text{ indica la parte di sodio presente come bicarbonato,}$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

⁽²⁾ Zeit. f. phys. Ch., 35, 23 (1900).

⁽³⁾ Comp. rend., 74, 1552 (1872); 75, 70 (1872).

⁽⁴⁾ Comp. rend., 100, 144 (1885); Ann. Chim. Phys. (6), 12, 349 (1888).

⁽⁵⁾ Amer. Chem. F., 29, 437 (1903).

C la concentrazione totale del sodio P la pressione parziale dell'anidride carbonica nella soluzione, k la sua solubilità nell'acqua. Gli autori trovano $K = 53 \cdot 10^2$ da cui calcolano l'idrolisi del carbonato in soluzione 0,5 n 6.2 %. Questo valore appare troppo forte in confronto a quelli trovati da Shield ⁽¹⁾ col metodo della catalisi dell'etilacetato. Per concentrazioni da 0.19 n a 0,0238 n. Shield trova percentuali d'idrolisi da 2.12 a 7.10.

Misure elettrometriche della concentrazione degli ioni CO_3'' nelle soluzioni di carbonato d'argento furono eseguite da Spencer e Le Pla ⁽²⁾; gli autori misurano i potenziali di elettrodi a concentrazione nota di ioni CO_3'' e dai valori così ottenuti e dai potenziali di elettrodi a carbonato d'argento, calcolano la concentrazione degli ioni CO_3'' in questi ultimi; essi calcolano così per una soluzione contenente $7.22 \cdot 10^{-4}$ equivalenti di argento un grado d'idrolisi uguale a 96,6 %.

Scopo del presente lavoro è quello di determinare e confrontare fra loro l'energia delle basi dei metalli pesanti bivalenti e trivalenti nei diversi gradi di ossidazione, partendo da misure di idrolisi. Per questo abbiamo scelto due vie diverse: da un lato abbiamo studiato i carbonati che per la loro solubilità in generale assai piccola si prestano bene alle misure di solubilità secondo il metodo di Bodländer e alle misure elettrometriche.

D'altra parte abbiamo studiato l'idrolisi di sali di acidi più forti come il solforico ed il cloridrico, mediante misure della concentrazione degli ioni H^+ in soluzione, dalla decomposizione catalitica dell'estere diazoacetico. Tali misure verranno riportate in una Nota successiva. In questa Nota preliminare riportiamo i risultati ottenuti dallo studio delle solubilità dei carbonati di Si Mn Im e Ni col metodo di Bodländer, riservandoci di tornare sull'argomento, essendo in corso nuove misure d'idrolisi basate sul metodo catalitico della dissociazione del diacetonalcool ad acetone sia sui metodi elettrometrici che conducono mediante misure di potenziali alla determinazione della concentrazione degli ioni CO_3'' in modo analogo a quello di Spencer e Le Pla per il carbonato d'argento. Le misure di solubilità furono eseguite agitando per lungo tempo il carbonato con acqua in recipiente chiuso, in atmosfera di anidride carbonica, a 25°. Si misurava poi la pressione della anidride carbonica e la concentrazione del carbonato in soluzione per analisi.

Per i carbonati di Mn, Ni e Zn il calcolo è stato fatto basandosi sulle seguenti osservazioni. (V. Bodländer luogo citato).

Consideriamo p. es. la soluzione satura di carbonato di manganese in acqua sotto la pressione di CO_2 di anidride carbonica. Essendo soluzione la soluzione molto diluita si può ammettere completa la dissociazione elettrolitica tanto del carbonato che del bicarbonato formatosi per azione dell'ani-

⁽¹⁾ Zeit. f. phys. Ch., 12, 174 (1893).

⁽²⁾ Zeit. f. anorg. Ch., 65, 10 (1903).

dride carbonica. Inoltre la concentrazione del carbonato come tale sarà uguale alla sua concentrazione nell'acqua pura, poichè esso è presente come corpo di fondo. D'altra parte l'acido carbonico, in equilibrio con l'anidride carbonica secondo la legge di Henry sarà dissociato elettroliticamente, sebbene in in piccola misura. Gli equilibri in soluzione saranno quindi retti dalle seguenti equazioni:



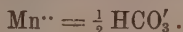
Applicando la legge dell'azione di massa si ha



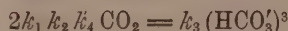
e per la legge di Henry



Inoltre essendo completa la dissociazione elettrolitica del bicarbonato,



Moltiplicando fra loro le equazioni sopra scritte e sostituendo ad Mn'' il suo valore, si ottiene



ossia

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{k_3}{2 k_2 k_4} \cdot \frac{(\text{HCO}_3')}{\sqrt[3]{\text{CO}_2}}}.$$

Dalle misure di conducibilità delle soluzioni di anidride carbonica Walker e Cormack ⁽¹⁾ hanno determinato

$$k_2 = 3.04 \cdot 10^{-7}.$$

Dalle misure d'idrolisi del carbonato sodico di Shield ⁽¹⁾ Bodländer calcola $k_3 = 1.295 \cdot 10^{-11}$. Dalla solubilità dell'anidride carbonica in acqua a 25° si calcola $k_4 = 0.03388$ e quindi

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{1.295 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot 0.03388} \cdot \frac{\text{HCO}_3'}{\sqrt[3]{\text{CO}_2}}} = 0.08566 \frac{\text{HCO}_3'}{\sqrt[3]{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

HCO_3' si ottiene dalla solubilità del carbonato, moltiplicandola per il grado di dissociazione, nei casi in cui non si possa ammettere completa la dissociazione elettrolitica come abbiamo supposto per il carbonato di Mn e di Zn, mentre per quello di Ni, molto più solubile abbiamo posto $\alpha = 0.6$ per analogia col solfato di Ni.

La costanza presentata da $\sqrt[3]{k_1}$ è abbastanza soddisfacente nei tre casi considerati, quando si pensi alle varie ipotesi introdotte per semplicità.

⁽¹⁾ Journ. of the chem. Soc., 77, 8 (1900).

⁽²⁾ Z. f. phys. Ch., 12, 174 (1893).

Solubilità del carbonato di manganese.

CO ₂ in atmosfere	$\frac{\text{Mn CO}_3}{2}$	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.8217	0.003103	0.003103	10 ⁻⁴ · 2.838
0.6367	0.002647	0.002531	10 ⁻⁴ · 2.636
0.5298	0.002531	0.002531	10 ⁻⁴ · 2.677
0.5228	0.002240	0.00224	10 ⁻⁴ · 2.381
0.3277	0.002171	0.002171	10 ⁻⁴ · 2.697
0.3296	0.002255	0.002255	10 ⁻⁴ · 2.551

In media si può porre $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-4} \cdot 2.630$.

Solubilità del carbonato di Nickel.

CO ₂ in atmosfere	$\frac{\text{Ni CO}_3}{2}$	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.9613	0.03731	0.02239	10 ⁻³ · 1.943
0.7762	0.03358	0.02015	10 ⁻³ · 1.878
0.5842	0.03008	0.01805	10 ⁻³ · 1.85
0.5531	0.02933	0.01760	10 ⁻³ · 1.84
0.4055	0.02700	0.01620	10 ⁻³ · 1.875

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-3} \cdot 1.872$.

Solubilità del carbonato di zinco.

CO ₂ in atmosfere	In CO ₃	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.9506	0.00552	0.01104	10 ⁻⁴ · 9.616
0.7295	0.00545	0.01090	10 ⁻⁴ · 10.37
0.5199	0.00441	0.00883	10 ⁻⁴ · 9.402
0.3641	0.00368	0.00736	10 ⁻⁴ · 8.831

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-4} \cdot 9.55$.

Dalla conoscenza di k_1 e dalla solubilità in acqua pura si può calcolare il grado d'idrolisi in soluzione acquosa, nel modo seguente. La solubilità del carbonato di manganese in acqua è $10^{-4} \cdot 5.659$ molecole per litro, ossia $\text{Mn}'' = 10^{-3} \cdot 1.132$ *m* equivalenti e $k_1 = 10^{-11} \cdot 1.8212$

$$\text{CO}_3'' = \frac{k_1}{\text{Mn}''} = \frac{10^{-11} \cdot 1.8212}{10^{-3} \cdot 1.132} = 10^{-8} \cdot 1.609$$

$$\text{HCO}_3' = 10^{-3} \cdot 1.132 - 10^{-8} \cdot 1.609 = 10^{-3} \cdot 1.1319$$

$$\frac{\text{HCO}_3'}{\text{Mn}^{++}} = \frac{10^{-3} \cdot 1.1319}{10^{-3} \cdot 1.132} = 0.9999 \quad \text{e quindi la percentuale d'idrolisi}$$

$$p = 99.99.$$

In modo analogo per il carbonato di Ni

$$k_1 = 10^{-9} \cdot 6.565 \quad \text{solubilità nell'acqua} = 10^{-4} \cdot 7.789 \text{ mol.}$$

$$\text{e } p = 98.92$$

e per il carbonato di zinco

$$k_1 = 10^{-10} \cdot 8.723 \quad \text{solubilità nell'acqua} = 10^{-4} \cdot 1.64 \text{ mol.}$$

$$\text{e } p = 96.75.$$

Per il carbonato di litio molto più solubile non valgono più le ipotesi fatte. Essendo il litio monovalente in modo analogo a quello usato per determinare la formola (1) si giunge all'altra

$$\sqrt{k_1} = \sqrt{\frac{k_3}{k_2 k_4}} \cdot \frac{\text{HCO}_3' \cdot \text{Li}'}{\sqrt{\text{CO}_2}} = 0,03546 \frac{\text{HCO}_3' \cdot \text{Li}'}{\sqrt{\text{CO}_2}}.$$

In questo caso non si può più ammettere totale la dissociazione del bicarbonato di litio e quindi HCO_3' ed Li' non sono in quantità equivalenti. Per calcolare la concentrazione del catione Li' bisogna pensare che essendo sempre presente il carbonato di litio come corpo di fondo, deve essere costante la sua concentrazione come sale indissociato. Nell'acqua pura si sciolgono 0.1722 mol. in 1000 cc. di cui l'87.8 % è dissociato elettroliticamente. La parte indissociata è quindi $0.1722 \times 12.2 = 0.02101$ che deve rimanere la stessa nelle soluzioni in presenza di anidride carbonica. Per avere Li' basterà quindi dalla concentrazione della soluzione togliere 0.02101 moltiplicare la differenza per il grado di dissociazione α a quella concentrazione di un altro sale di litio paragonabile al bicarbonato, per es. del cloruro. La concentrazione degli ioni HCO_3' si può calcolare nel modo seguente. Dalle due equazioni

$$\text{CO}_3'' \cdot \text{H} = k_3 \cdot \text{HCO}_3' \quad \text{H} \cdot \text{HCO}_3' = k_2 \text{H}_2\text{CO}_3 = k_2 k_4 \text{CO}_2$$

dividendo l'una per l'altra si ottiene:

$$(3) \quad \frac{\text{CO}_3''}{\text{HCO}_3'} = \frac{k_3 \cdot \text{HCO}_3'}{k_2 k_4 \text{CO}_2} \quad \text{o anche} \quad \frac{\text{CO}_3''}{(\text{HCO}_3')^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 \text{CO}_2}.$$

Ma ad ogni ione Li' corrisponderà o un mezzo ione CO_3'' o uno HCO_3' , non essendo più possibile l'idrolisi che renderebbe liberi anche ioni OH' , per la presenza dell'anidride carbonica, e quindi si ha

$$\frac{\text{Li}'}{2} = \text{CO}_3'' + \frac{\text{HCO}_3'}{2} \quad \text{ossia} \quad \text{CO}_3'' = \frac{\text{Li}' - \text{HCO}_3'}{2}.$$

Quindi sostituendo nella (3)

$$\frac{\text{Li} \cdot - \text{HCO}_3'}{2(\text{HCO}_3')^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 \text{CO}_2} = \frac{0.001257}{\text{CO}_2}$$

da cui

$$\text{HCO}_3' = \frac{\sqrt{\text{CO}_2^2 + 0.01006 \text{Li} \cdot \text{CO}_2}}{0.005029} - \text{CO}_2.$$

I risultati sono riportati nella tabella seguente; α è il grado di dissociazione elettrolitica calcolato dalla conducibilità del cloruro di litio a 25°.

Solubilità del carbonato di litio.

CO_2	Li_2CO_3	α	Li	HCO_3'	$\sqrt[3]{k_1}$
0.2595	0.4073	0.75	0.5794	0.5767	$10^{-2} \cdot 2.325$
0.3733	0.4095	0.75	0.5827	0.5787	$10^{-2} \cdot 1.957$
0.5136	0.4497	0.70	0.6002	0.5967	$10^{-2} \cdot 1.772$
0.5439	0.5277	0.66	0.6688	0.6662	$10^{-2} \cdot 2.142$
0.8253	0.6112	0.64	0.7554	0.7557	$10^{-2} \cdot 2.228$

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-2} \cdot 2.085$ e $k_1 = 10^{-4} \cdot 4.347$.

La solubilità nell'acqua è di 0.1722 mol. per litro, il grado di dissociazione elettrolitica 0.878 quindi

$$\frac{\text{Li} \cdot}{2} = 0.172 \times 0.878 = 0.15124 \quad \text{Li} \cdot = 0.3025$$

ed essendo

$$k_1 = \text{Li} \cdot^2 \cdot \text{CO}_3'' \quad \text{CO}_3'' = \frac{k_1}{\text{Li} \cdot^2} = \frac{10^{-4} \cdot 4.347}{(0.3025)^2} = 0.004751.$$

Nell'acqua i cationi $\text{Li} \cdot$ devono essere in equilibrio anche con gli ioni OH' e quindi per la elettroneutralità

$$\text{Li} \cdot = \text{HCO}_3' + 2\text{CO}_3'' + \text{OH}'.$$

Inoltre si dovrà avere $\text{HCO}_3' = \text{OH}'$ e quindi $\text{Li} \cdot = 2\text{CO}_3'' + 2\text{HCO}_3'$ e quindi

$$\text{HCO}_3' = \frac{\text{Li} \cdot - 2\text{CO}_3''}{2} = \frac{0.3025 - 0.009502}{2} = 0.1465$$

$$\frac{2\text{HCO}_3'}{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \frac{0.1465}{0.3444} = 0.4253.$$

E la percentuale d'idrolisi $p = 42.53$.

Veramente tale percentuale appare troppo forte in confronto a quella del carbonato di magnesio e di sodio. Infatti Bodländer calcola, per la soluzione satura di carbonato di magnesio (contenente 0.0115 mol. per litro) il grado d'idrolisi 38.1 %, minore di quella del carbonato di Li, mentre si poteva presumere il contrario dalla energia relativa delle due basi. Probabilmente questo dipende dall'incertezza della conoscenza del grado di dissociazione α e anche forse dalla tendenza del carbonato di litio corpo di fondo a trasformarsi anch'esso in bicarbonato.

Chimica. — *Relazioni fra la costituzione e la fototropia.*
Nota di M. PADOA e F. BOVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il comportamento alla luce degli osazoni preparati in precedenza ⁽¹⁾ ha dimostrato che la fototropia si riscontra, oltre che negli osazoni provenienti da fenilidrazine sostituite nel nucleo aromatico in posizione *para* e *meta*, anche in quelli derivanti da fenilidrazine ortosostituite (ortotolilidrazina). Si è rilevato altrove che in ciò il comportamento degli osazoni differisce da quello degli idrazoni, nei quali la sostituzione in posizione *orto* impedisce la fototropia.

Proseguendo nello studio degli osazoni abbiamo rilevato i seguenti fatti, che sono in buon accordo con le osservazioni precedenti:

I. Su tre α -naftilosazoni da noi preparati, due sono fototropi.

II. Nessuno dei nuovi α -naftilidrazoni che abbiamo ottenuti era fototropo, come non lo era nessuno di quelli già noti.

III. Di quattro 1-3-4xilosazoni ottenuti da noi, tre sono fototropi, mentre non lo era nessuno degli idrazoni provenienti dalla stessa idrazina ⁽²⁾.

Preparazione degli α -naftilosazoni. Il solo metodo finora accessibile per ottenere tali sostanze ⁽³⁾, consiste nel far reagire direttamente l' α -naftilidrazina coi vari dichetoni.

Preparammo dapprima questa base per diazotazione della α -naftilamina col metodo di E. Fischer ⁽⁴⁾: senonchè, l'esiguo rendimento che si otteneva anche facendo uso di un prodotto purissimo, e principalmente la difficoltà di avere della base pura, ci distolsero ben presto da questa via.

Potemmo infatti persuaderci che è condizione assolutamente necessaria per ottenere gli α -naftilosazoni, di poter disporre di α -naftilidrazina purissima.

⁽¹⁾ M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302; 1911, I, 675.

⁽²⁾ M. Padoa e F. Graziani, ibid., 1910, I, 490.

⁽³⁾ Tutti gli osazoni da noi preparati appartengono alla forma β . (Vedi in proposito M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302).

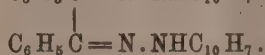
⁽⁴⁾ Liebig's Annalen, 232, 236.

Tale si può facilmente ottenere con un metodo praticato da L. Hoffmann ⁽¹⁾, e cioè riscaldando in tubo chiuso a 160°, per sei ore, dell' α -naftolo con un eccesso di idrato di idrazina.

La base viene cristallizzata dall'etere e si ottiene in scagliette bianco-giallognole, che fondono a 116°-117°.

Si altera facilmente all'aria, ma si conserva abbastanza bene sotto etere.

α -naftilosazone del benzile



Ottenemmo questo osazone seguendo il metodo indicato da Purgotti ⁽²⁾, che consiste nel far agire l'idrazina sul dichetone in acido acetico glaciale.

Da gr. 0,8 di benzile e gr. 3 di α -naftilidrazina in alcuni cc. di acido acetico glaciale, dopo mezz'ora di ebollizione comincia a separarsi l'osazone.

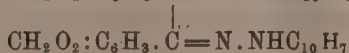
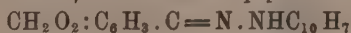
Cristallizza dall'acido acetico glaciale in cristalli ben formati, di color giallo-limone, fondenti a 175°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	11,48	11,52

Non è fototropo.

α -naftilosazone del piperile



Questo, e l'altro composto che segue, non si sono potuti preparare col metodo precedente, perchè, così operando, si ottiene una assai piccola quantità dell'osazone frammisto a sostanze resinose, dalle quali è molto difficile separarlo allo stato puro.

Ottenemmo un risultato soddisfacente seguendo il metodo adottato da Macnair ⁽³⁾ per la preparazione del fenilosazone del furile.

Scaldando in tubo chiuso per sei ore a 110°-120° gr. 0,5 di piperile e gr. 1,4 di idrazina con alcuni cc. di alcool e poche gocce di acido acetico, si ottiene una massa resinosa rosso-bruna. Lavandola con alcool bollente, rimane una polvere cristallina giallognola che cristallizza da una miscela di alcool e benzolo in aghetti gialli.

Punto di fusione 189°.

Analisi:

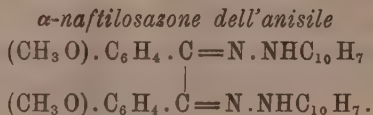
	Calcolato	Trovato
Azoto	9,71	9,70

⁽¹⁾ Berichte XXXI, 2909.

⁽²⁾ Gazzetta chimica ital. 1892, II, 611.

⁽³⁾ Liebig's Annalen, 258, 220.

È fototropo: in pochi secondi si colora al sole in rosso-mattone e si scolora al buio con grande rapidità, circa dieci minuti. Per tale velocità di trasformazione è poco attendibile il punto di scoloramento trovato intorno a 50°.



Fu preparato come il precedente. Il prodotto grezzo, ripetutamente bollito con alcool, cristallizza dalla miscela di alcool e benzolo in aghetti giallo-dorati, che fondono a 155°.

Analisi:

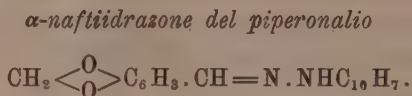
	Calcolato	Trovato
Azoto	10,18	10,38

È fototropo: si colora già alla luce diffusa in rosso-mattone, e al sole in pochi secondi in rosso-granato. All'oscuro ritorna al colore primitivo dopo circa sei ore.

Il punto di scoloramento pel calore giace intorno ai 95°.

Preparazione degli α-naftilidrazoni. Questi idrazoni, nessuno dei quali era noto finora, furono preparati sospendendo l'α-naftilidrazina in acqua e acido acetico, e aggiungendo goccia a goccia l'aldeide o la sua soluzione alcoolica quando essa era solida.

Agitando fortemente, si separarono gli idrazoni, i quali, lavati a lungo con acqua e acido acetico, furono cristallizzati per la maggior parte dall'alcool.

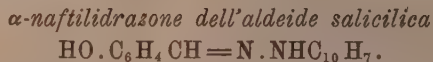


Cristallizza dall'alcool in aghi giallo-verdastri. Fonde a 147°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,65	9,54

Non è fototropo.



Cristallizza dall'alcool in aghetti lucenti giallo-dorati che fondono a 134°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,69	10,80

Non è fototropo.

α-naftilidrazone della vanillina
 $(OH)(OCH_3):C_6H_3CH=N.NHC_{10}H_7.$

Cristallizza da una miscela di etere ed etere di petrolio in una polvere cristallina di colore giallognolo.

Non è stabile, giacchè all'aria imbrunisce dopo pochi giorni.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	9,59	9,59

Non è fototropo.

α-naftilidrazone dell'aldeide p. toluica
 $CH_3.C_6H_4.CH=N.NH.C_{10}H_7.$

Cristallizza dall'alcool in aghetti di color giallo-verdastro, che fondono a 152°.

Analisi:

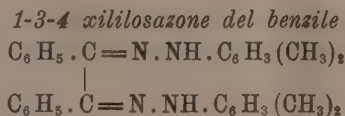
	Calcolato	Trovato
Azoto	10,77	10,71

Non è fototropo.

Preparazione degli 1-3-4 xililosazoni. Questi osazoni furono, come i precedenti, preparati per azione della 1-3-4 xililidrazina libera sui dichetoni, seguendo i metodi già descritti.

La 1-3-4 xililidrazina si ottenne, come già da Padoa e Graziani ⁽¹⁾, diazotando l'amina, trasformando il composto diazoico in diazoxililsulfonato a mezzo del solito sodico e completando la riduzione a xililidrazinsulfonato con polvere di zinco e acido acetico. Da questo, con acido cloridrico, si ha il cloridrato di 1-3-4 xililidrazina; spostandone la base con potassa si ottiene, cristallizzandola dall'etere, in lunghi aghi leggermente giallognoli che fondono a 85°.

Si altera all'aria molto facilmente.



Fu preparato scaldando per sei ore a 120° in tubo chiuso gr. 0,5 di benzile con gr. 1 di 1-3-4 xililidrazina sciolta in alcuni cc. d'alcool e aggiungendo poche gocce di acido acetico.

Si ottiene una resina rosso-bruna, che, cristallizzata dall'alcool, dà l'osazone come massa cristallina di color giallo-aranciato.

Punto di fusione 71°-72°.

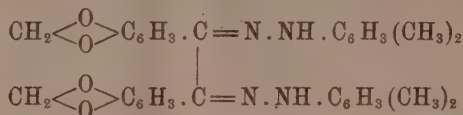
Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	12,56	12,70

(¹) Questi Rendiconti 1910, II, 490.

È fototropo. Esposto al sole passa in pochi minuti a colore aranciato più carico: allo scuro, retrocede molto rapidamente. Per questa proprietà, e per essere le due forme di *nuances* molto vicine, non si può determinare il punto di scoloramento.

1-3-4 xililosazone del piperile.



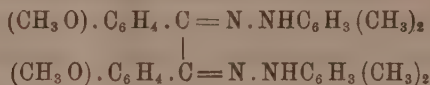
Fu ottenuto bollendo in pochi cc. di acido acetico glaciale un miscuglio di gr. 0,7 di piperile e di gr. 2 di 1-3-4 xililidrazina. Dopo mezz'ora di ebollizione si separa l'osazone che cristallizza dall'acido acetico glaciale in prismetti di color giallo-limone, che fondono a 187°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,49	10,65

È fototropo. Già alla luce diffusa si colora in rosso-mattone; al sole in un minuto passa dal color giallo-chiaro al rosso-vivo. Retrocede all'oscuro in meno di un'ora. Punto di scoloramento intorno ai 70°.

1-3-4 xililosazone dell'anisile.



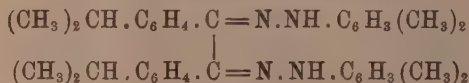
Lo preparammo bollendo gr. 0,75 di anisile con gr. 2,8 di idrazina in alcuni cc. d'acido acetico glaciale per circa un'ora. Il prodotto della reazione, versato in acqua, si separa dapprima sotto forma di un olio bruno che si rapprende poi in una massa cristallina giallo-brunicea. Cristallizzando dall'alcool si ottiene l'osazone in masse cristalline di color giallo-aranciato. Fonde a 75°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	11,07	11,08

È fototropo. Per esposizione al sole passa in pochi minuti ad un color aranciato più intenso. Allo scuro retrocede rapidamente e non è per ciò possibile determinare il punto di scoloramento.

1-3-4 xililosazone del cuminile.



Si sono incontrate difficoltà notevoli nella preparazione del cuminile: siamo riusciti a condensare con cianuro potassico il cuminolo soltanto, dopo di averlo purificato a traverso il composto bisolfidico, come consiglia Biltz ⁽¹⁾. Di questo autore fu seguito anche il metodo nell'ossidazione del cuminoio a cuminile a mezzo dell'anidride cromica in acido acetico glaciale.

L'osazone è stato preparato come il precedente; si ottiene in masse cristalline di color giallo.

Fonde in un intervallo fra 64°-70°.

Analisi:

	Calcolato	Trovato
Azoto	10,57	10,82

Non è fototropo.

È notevole che i due xilosazoni fototropi che hanno punto di fusione basso, sono maggiormente sensibili alla luce prima di essere purificati: man mano che si procede nelle cristallizzazioni, si ottengono prodotti più chiari, ma sempre meno sensibili.

Chimica. — *Azione chimica della luce sulla vanillina e i suoi eteri* ⁽²⁾. Nota del dott. E. PUXEDDU, presentata dal Corrisp. A. PERATONER.

L'azione della luce sulla vanillina è stata osservata da Ciamician e Silber ⁽³⁾. Io che per altre ricerche ho dovuto preparare alcuni eteri di questa aldeide, ho avuto occasione di studiare il comportamento fotochimico di questi composti, comportamento assai interessante e *sui generis*, che riassumo brevemente.

La reazione è di natura sintetica per tutti i composti studiati: ma, mentre nel caso della vanillina si realizza, attraverso ad un semplice meccanismo di ossidazione, una sintesi del difenile, gli eteri danno in condizioni analoghe gli acidi vanillici corrispondenti.

È fuori dubbio che l'ossigeno necessario al processo d'ossidazione non è fornito dall'aria, poichè la sintesi si fa ugualmente bene sostituendo l'aria con anidride carbonica.

L'azione della luce sulla vanillina è stata studiata sciogliendo l'aldeide in alcool: io l'ho studiata in altri solventi, come il benzolo e il toluolo, i

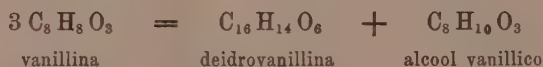
⁽¹⁾ Liebigs Annalen 339, 294.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Cagliari.

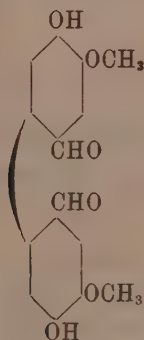
⁽³⁾ Gazzetta Chim. Ital., 32, I, 244.

quali non possono reagire cedendo ossigeno. In tutti i casi si osserva la formazione di deidrodivanillina. Due atomi di idrogeno, eliminandosi da due molecole di vanillina, lasciano due residui nucleati che si condensano formando lo schema del difenile, cioè la deidrovanillina. Quale possa essere la sorte di questi due atomi d'idrogeno non si può spiegare con i fatti sperimentali che si osservano; si potrebbe pensare che essi vadano a ridurre un'altra molecola di vanillina trasformandola in alcool vanillico: ipotesi verosimile, per quanto non provata con l'esperienza.

Allora si potrebbe rappresentare il processo complessivamente nel modo seguente:



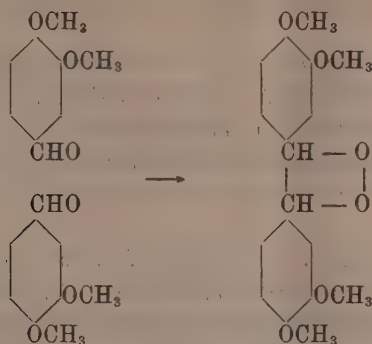
Il nucleo della deidrovanillina ha la seguente costituzione:



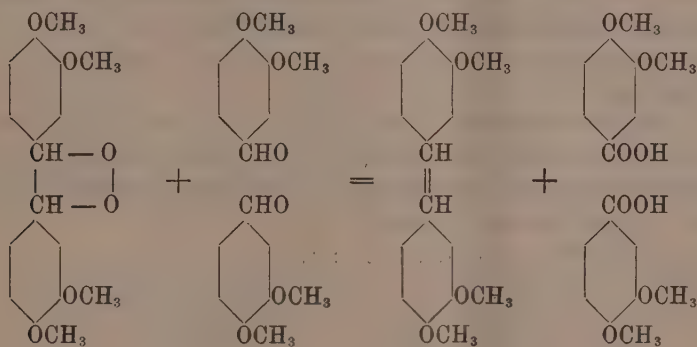
Non è però certo che l'unione dei due residui vanillici avvenga in posizione *orto* o in altra rispetto al gruppo aldeidico. La reazione procede dapprima assai rapidamente: anche dopo una dozzina di minuti si depongono in seno alla soluzione dei fiocchetti, mentre il solvente si colora in giallo; in seguito si depone nuova quantità di composto; e se dopo quindici giorni si separa per filtrazione la deidrodivanillina formatasi e si espone il liquido ancora alla luce si ottiene ancora una piccola quantità della medesima sostanza.

Gli eteri metilico ed etilico della vanillina, studiati comparativamente con questa ultima, hanno, come ho già fatto osservare, un comportamento differente, poichè il processo fotochimico si compie, ancora con una sintesi: ma mentre il nucleo benzenico rimane integro, il gruppo aldeidico unito a questo nucleo si trasforma in carbossilico. Gli acidi vanillici che si formano,

devono la loro origine verosimilmente al fatto che due molecole di etere si condensano in una prima fase nel modo seguente:



Il perossido risultante dalla condensazione può dare luogo alla seguente reazione, con altre due molecole di etere:



A questa ipotesi, non appoggiata dai dati sperimentali, si potrebbe opporre che, se pure il perossido si forma, non è facile che esso si scinda, nel senso della soprascritta reazione, cedendo il suo ossigeno; ma è anche da tenersi nel debito conto il fatto che la presenza di una sostanza facilmente ossidabile, come l'etere aldeidico, e di un energico catalizzatore, la luce, può rappresentare condizioni favorevolissime perchè la reazione proceda nel senso indicato.

Nell'azione chimica della luce sugli eteri della vanillina non si è potuta accertare la presenza di altri prodotti, all'infuori dell'acido. La difficoltà di scoprire i prodotti secondari che eventualmente possono prodursi, sta nel fatto che è sempre una quantità molto piccola di sostanza che subisce la trasformazione.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione della luce. Vanillina.

Vanillina in soluzione alcoolica. — La vanillina pura si scioglie in alcool distillato e si espone, in un tubo da refrigerante, alla luce. La reazione fotochimica prende origine in brevissimo tempo: l'alcool si colora in giallo, e si precipita una sostanza giallastra che è la deidrovainillina. Impiegando soluzioni alcooliche di diversa concentrazione, si ottiene costantemente lo stesso risultato.

Vanillina in benzolo. — Il benzolo fu rettificato facendolo ricadere su sodio: la vanillina venne seccata in essiccatore. Gr. 10 di vanillina in soluzione benzolica, versati in tubo di vetro che poi vien chiuso alla lampada, si espongono alla luce del sole diretta: la reazione s'inizia quasi subito, e dopo qualche ora il liquido abbandona una notevole quantità di fiocchetti cristallini che si raccolgono in fondo al recipiente. La maggior parte della deidrovainillina che si forma, prende origine nel primo periodo dell'insolazione, per cui si può dire che la resa non è proporzionale alla durata dell'insolazione. Se dopo una settimana si raccoglie il prodotto fioccoso e il liquido filtrato si espone di nuovo alla luce, si depone ancora la deidrovainillina in piccolissima quantità.

La soluzione benzolica si colora alla luce in giallo: da 10 gr. di vanillina si è ottenuto un gr. di deidrovainillina impura, colorata in giallo-rossastro e che abbiamo purificato per cristallizzazione dall'acido acetico. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1481 : CO₂ gr. 0,3423 : H₂O gr. 0,0646

	Trovato %	Calcolato per C ₁₆ H ₁₄ O ₆
C	63,3	63,57
H	4,8	4,63

La deidrovainillina si presenta in aghetti quasi bianchi, fondenti a 305°. È poco solubile nei solventi organici. Si scioglie negli idrati alcalini. Perché non restasse nessun dubbio sulla identità di questo prodotto con la deidrovainillina di Tiemann, ne ho fatto l'etere metilico, trattando cinque grammi della sostanza ottenuta in soluzione di alcool assoluto con alcoolato sodico e ioduro di metile. Ho potuto ottenere così la dimetildeidrodivanillina, già preparata dallo stesso Tiemann, col suo punto di fusione a 140°.

Dopo separata la deidrovainillina formatasi nella reazione fotochimica, il liquido benzolico venne concentrato. In tal modo venne a depositarsi una certa quantità di vanillina inalterata, mescolata con una sostanza vischiosa che non si è potuta ancora analizzare. Anche il residuo rimanente dopo evaporato il benzolo, fu esaminato con gran cura allo scopo di ritrovarvi un

possibile prodotto di riduzione; ma inutilmente. È però molto probabile che un tal prodotto si formi ed esista nel liquido benzolico ma, che, data la sua esiguità di fronte alla gran massa di vanillina inalterata, non sia possibile isolarlo.

Vanillina in altri solventi. — Se si studia l'azione della luce sulla vanillina sciolta in toluolo o in etere acetico, si ottiene la stessa reazione. Si separa, ma sempre in piccola quantità, la deidrovainillina. Anche in questi solventi la reazione avviene in pochissimo tempo e non si ottiene nessun altro prodotto.

Metilvanillina.

È stata preparata nel modo indicato da Tiemann ⁽¹⁾. Ho preparato dapprima il vanillato potassico versando una grammomolecola di vanillina e una di idrato potassico in poco alcool. Evaporato questo, si secca il sale. Gr. 50 di vanillato potassico si sciolgono in alcool metilico anidro con un eccesso di ioduro di metile, e si fa bollire a bagnomaria per una giornata. Evaporando poi l'alcool e l'ioduro in eccesso, il residuo si scioglie in etere e si lava con acqua. Dall'estratto eterico si elimina l'etere fino a piccolo volume, e si raffredda con ghiaccio e sale. La metilvanillina cristallizza allora quasi pura: per averla purissima, si tratta l'estratto eterico con bisolfito. L'abbondante composto bianco caseoso formatosi lo si separa per filtrazione, e poi lo si decompone con acido solforico diluito, raffreddando con ghiaccio. Ripetendo questo processo di purificazione un paio di volte, si arriva alla metilvanillina purissima, che si libera dapprima come un olio e poi solidifica, e si può anche ricristallizzare, così dall'etere come dall'alcool. Fonde a 42°-43°.

Metilvanillina in benzolo. — Gr. 5 di metilvanillina si sciolgono in benzolo anidro: la soluzione messa in un tubo chiuso poi alla lampada, si espone alla luce diretta del sole. Dopo dieci giorni d'insolazione il liquido abbandona una certa quantità di aghi sottili prismatici, assai lunghi (anche un paio di centimetri), che, separati per filtrazione, fondono a 175°. Il liquido filtrato fu esposto nuovamente alla luce e si separò nuova quantità di prodotto fondente a 175°. Questo fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, e il suo punto di fusione s'innalzò fino a 177°. È una sostanza bianca, solubile negli idrati e carbonati alcalini, oltre che in diversi solventi organici. Analizzata, ha dato il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1938 : CO₂ gr. 4211 : H₂O gr. 0,0992

	Trovato %	Calcolato per C ₈ H ₁₀ O ₄
C	59,2	59,3
H	5,6	5,5

⁽¹⁾ Berichte, 8, 1135.

L'analisi dimostra che il prodotto che si forma non è del tipo di quello che prende origine nell'analogha reazione della vanillina. Il punto di fusione, le percentuali di carbonio e d'idrogeno, la solubilità nel carbonato sodico fissano la natura del composto che è l'acido metilvanillico o dimetilprotocatecico preparato per la prima volta da Craebe e Borgniann mediante l'ossidazione del metilengenolo con acido cromatico ⁽¹⁾.

I tentativi fatti per isolare e per ritrovare nella soluzione benzolica altri prodotti, furono infruttuosi. Concentrando la soluzione, si ottiene ancora un po' di questo acido metil-vanillico e una certa quantità di metil-vanillina inalterata.

Etilvanillina.

È stata preparata in modo analogo alla metilvanillina. Il prodotto, cristallizzato parecchie volte dall'alcool diluito, mostra il punto di fusione a 64°.

Etilvanillina in benzolo. — Gr. 10 di etilvanillina pura si sciolgono in benzolo anidro. La soluzione in tubo chiuso alla lampada si espone alla luce, e già dopo poche ore sulle pareti del tubo si depongono dei cristalli in forma di aghi prismatici col punto di fusione a 195°. Dopo una settimana d'insolazione si è filtrato il contenuto del tubo. Il liquido è colorato in giallo verdastro, mentre le pareti del tubo sono tutte ricoperte di aghetti prismatici. Questi si purificano per ripetute cristallizzazioni dal benzolo. Si ottiene una sostanza bianca insolubile in acqua, a differenza dell'etilvanillina da cui proviene, solubile invece in idrato e in carbonato sodico e fondente a 195°-196°.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2068 : CO² gr. 0,4648 : H₂O gr. 0,1285

	Trovato %	Calcolato per C ₁₀ H ₁₂ O ₄
C	61,2	61,2
H	6,8	6,1

Di questa preparazione furono fatte molte prove variando la durata dell'insolazione, prolungandola anche per tre mesi; e sempre abbiamo ottenuto lo stesso risultato.

La reazione procede in modo completamente analogo al caso della metilvanillina: si forma cioè per ossidazione del gruppo aldeico l'acido etilvanillico che venne preparato per la prima volta da F. Tiemann ⁽²⁾ mediante l'azione di agenti ossidanti sull'etilvanillina, ed anche per altra via ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Annalen Chem. Pharm., CLVIII, 282.

⁽²⁾ Berichte, 8, 1130.

⁽³⁾ Annalen Chem. Pharm., CLVII, 282.

Dell'acido ottenuto ho preparato l'etere metilico, e anche questo coincide col prodotto già conosciuto. Il liquido benzolico restante, dopo separato l'acido, è stato concentrato a piccolo volume: si è deposta una sostanza giallastra col punto di fusione a 62°-63°, insolubile in potassa. Il residuo si è sciolto in etere e si è trattato con bisolfito per separare l'etilvanillina inalterata. Il composto bisolfitico si forma e si precipita, e, decomposto con acido solforico, mette in libertà l'etilvanillina: il liquido eterico restante, dopo separato questo composto bisolfitico, si lava ripetutamente con acqua e infine si evapora l'etere. Resta indietro una sostanza rosso-grigia, con punto di fusione tra 185°-190°, solubile negli idrati e nei carbonati, e che probabilmente è in gran parte costituita da acido etilvanillico.

Chimica agraria. — Esperienze di fabbricazione industriale di formaggio di grana con latte trasportato e centrifugato. Nota del dott. EMILIO SONCINI, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Già nella prima metà del secolo scorso si trovano interessanti ricerche di indole chimica sulla fabbricazione del formaggio di grana: tali quelle del Landriani che aveva ceduto un suo processo di fabbricazione a un consorzio di agricoltori lombardi dietro un compenso di 4 forme di formaggio da consegnarsi per ciascheduno ogni anno, per 10 anni consecutivi, tali quelle del Cattaneo, del Peregrini, del Nava, distinte con premi e medaglie dell'allora I. R. Istituto di Scienze, Lettere ed Arti.

Con lo sviluppo della batteriologia si ebbero più tardi lavori di carattere batteriologico, e con applicazioni pratiche quelli dell'Adametz, del Freudenreich e specialmente sul formaggio di grana del nostro ch. professor Gorini.

Questi studi si basano essenzialmente sull'aggiunta al latte di determinate colture di fermenti allo scopo di migliorare e favorire la maturazione del formaggio.

Con tutto questo la fabbricazione del formaggio di grana ed in generale dei formaggi di pasta dura cotti in caldaia è rimasta sino ad oggi completamente empirica, come mal noto è il processo della loro maturazione.

Per la felice riuscita del grana si può oggi ben ancora affermare che nel campo pratico imperano indiscussi i seguenti assiomi.

Il latte non deve essere trasportato da stalle lontane, ma munto e lavorato in luogo. Il latte deve essere omogeneo, cioè derivante da una stessa mandria uniformemente alimentata e governata. Il latte non deve essere strapazzato, ma lasciato in riposo sino al momento della sua lavorazione e quindi tanto meno passato alla centrifuga.

Tutti i diversi tentativi fatti dagli industriali in questi ultimi dieci anni per poter fabbricare un passabile tipo di formaggio di grana o reggiano con latte trasportato o centrifugato ed aggiunto di latte intero, hanno dato risultati assolutamente negativi. Formaggi fabbricati in queste condizioni col metodo di campagna, ed anche con latte pastorizzato e fermenti selezionati, si sono sempre inesorabilmente gonfiati e rotti a temperature superiori ai 16 gradi anche se fabbricati in inverno avevano passato qualche mese dalla loro fabbricazione, e se fabbricati in estate erano tenuti in camere refrigeranti.

In una Memoria da me letta l'anno scorso presso il R. Istituto Lombardo, ed in una mia pubblicazione (*L'ambiente chimico ed i fermenti selezionati*) ⁽¹⁾, dietro osservazioni fatte sulla fermentazione dei banani, esponevo il concetto che pei prodotti naturali di facile fermentazione spontanea, solo modificando l'ambiente chimico si potesse favorire od evitare una data fermentazione.

Questo concetto portato nello studio della fabbricazione del formaggio tipo grana e reggiano, mi permetteva di poter pubblicare al principio del corrente anno (*Le industrie chimiche ed i fermenti selezionati*) ⁽¹⁾ di aver fabbricato formaggi tipo grana con latte trasportato, centrifugato ed aggiunto di latte intero, e di averli tenuti a temperatura di 28° C. per tutta l'estate senza che gonfiassero.

Le forme fabbricate l'anno scorso di circa Kg. 20 ciascuna erano 5; la lavorazione venne ripresa nei mesi di luglio-agosto di quest'anno; 40 forme di circa Kg. 20 ciascuna fabbricate nelle condizioni più sfavorevoli e tenute a temperature di 28-29° C. per tutta l'estate, sono arrivate più o meno felicemente *tutte* sino ad oggi, cioè al disotto della temperatura di 16° C. solo con qualche piccolo accenno di gonfiore in qualche forma.

Nei componenti del formaggio, quello che ha la parte preponderante è la caseina. La caseina è un acido bibasico; separata allo stato puro; se se ne determina l'acidità, si trova che con tornasole 10 gr. di caseina corrispondono a cc. 3,6 di NaOH/N, con fenelftaleina si trova invece che corrispondono a cc. 7,2 di NaOH/N. La caseina salificata nel latte allo stato di sale di calcio, viene precipitata col caglio e modificata successivamente dalla fermentazione lattica del siero nella maturazione del formaggio.

Durante questa maturazione in un periodo più o meno lungo dipendente dalla fabbricazione stessa del formaggio, la caseina raggiunge uno stato chimico che è costante in tutti i formaggi e precisamente resta come sale acido di calcio: determinandone l'acidità su 10 gr. ed esprimendola in cc. di NaOH/N, si hanno con fenelftaleina dei numeri che si avvicinano molto a 3,6.

⁽¹⁾ Laboratorio di Chimica e Batteriologia Industriale C. Romana 18 Milano.

In questo stato la caseina ha delle proprietà speciali:

- 1°) rappresenta il risultato della fermentazione lattica nel formaggio;
- 2°) in essa non si sviluppano più batteri gazogeni.

È stato precisamente approfittando di questa proprietà e precipitando la caseina nei formaggi allo stato di sale acido di calcio e cioè quale si trova nei formaggi maturi, che ho ottenuto i risultati sovra citati.

Botanica. — *Morfologia interna delle radici di alcune Palme e Pandanacee.* Nota preliminare del dott. GIUSEPPE CATALANO, presentata dal Socio A. BORZÌ.

Le Palme sono state ognora oggetto di attenti studii dai più svariati punti di vista; la loro anatomia è da tempo, nelle linee generali, conosciuta, attraverso i classici lavori del Meneghini, del Mohl, del Mirbel, del Van Tieghem, dello Strassburger, per citare i maggiori, i quali, anche parlando delle Monocotiledoni in genere, cui le Palme appartengono, hanno messo in luce le varie caratteristiche che contraddistinguono il loro tipo anatomico, di fronte a quello presentato dagli organi delle Dicotiledoni.

Sulle radici in particolare però non si hanno che pochi lavori, e tutti recenti; prima di essi, l'anatomia di queste parti del corpo delle Palme non si conosceva se non per riflesso degli studii fatti sulle radici delle Monocotiledoni in genere, e non se ne aveva quindi che una nozione molto vaga ed imperfetta.

Coi lavori cui accenno, nominatamente con quelli del Gillain, del Cormak, del Drabble, di Buscalioni e Lo-Priore e di qualche altro, vennero su una quantità di fatti, che mentre da una parte arricchirono la scienza di molti nuovi dati e valsero a precisare la conoscenza anatomica delle radici delle Palme, modificarono d'altra parte di gran lunga, o addirittura abbattono, taluni concetti su certe entità anatomiche degli organi assili, e specialmente quelli di midollo, di corteccia, di cilindro assile, di endodermide, di periciclo.

Da questi fatti, che io ho in gran parte confermati ed estesi, prende le mosse il presente lavoro, le cui conclusioni ne sono quasi la conseguenza.

Uno dei problemi venuto così a sollevarsi, e che si trova già delineato in alcuni dei lavori dianzi citati, si è quello del significato morfologico-comparativo che compete al cilindro assile, ossia a quella regione interna della radice o del fusto, dove si raduna l'apparato vascolare conduttore; poichè i concetti sin'ora dominanti sull'argomento, sono stati in gran parte sconvolti dai recenti reperti, cui ho più sopra accennato.

Mentre la struttura del cilindro assile radicale della maggior parte delle Dicotiledoni è così costantemente ben definita, da potersi sempre riferire a

uno o pochi tipi fondamentali, dei quali possono darsi, come fece il Van Tieghem, definizioni di rigore quasi geometrico, mettendo in chiara luce i rapporti morfologici che intercedono tra essa e quella del fusto, lo stesso non accade per le radici delle Monocotiledoni, nelle quali è d'uopo, viceversa, distinguere vari tipi di struttura.

Limitatomi al caso delle Palme e di qualche Pandanacea, io ho voluto stabilire se, a somiglianza con quanto avviene nelle Dicotiledoni, è possibile paragonare il cilindro-assile delle radici con quello dello stipite, e quali siano in tal caso i punti di partenza che bisogna prendere in considerazione, per giungere a codesta comparazione morfologica dell'interno dei due organi, tanto profondamente diversi dal punto di vista fisio-biologico.

Uno dei fatti più notevoli che ci rivela lo studio anatomico delle radici delle Palme, segnalato anche nei lavori del Cormak, del Gillain, del Drabble, di Buscalioni-Lo Priore ecc., si è la presenza, nel loro cilindro assile, di un sistema di grossi vasi interni, indicati con varie denominazioni, quali « vasi midollari » dal Buscalioni, « vasi metaxilematici » dal Drabble ecc., i quali appartengono al tipo delle note tracheidi, e sono sempre rivestiti da un denso astuccio di fibre legnose. Essi stanno disseminati nel midollo ad uno ad uno o aggruppati talvolta a due o più, o col loro astuccio di fibre costituiscono delle vere isole nel fondo cellulosico del parenchima midollare, che le circonda una ad una con delle proprie propaggini.

In tutte le Palme da me esaminate, lo sviluppo di tali isole interne è così abbondante da costituire la massa principale del cilindro assile, oltre a rappresentare, con i loro vasi, i veri e soli elementi conduttori dei succhi nutritizii.

Alla formazione del cilindro assile radicale però concorre, benchè in minima parte, una cerchia periferica di fascetti protoxilematici, costituiti da pochi vasi simili a trachee; questi fascetti alternano con altrettanti gruppetti di libro. All'esterno vi è sempre una chiara endoderme ed un periciclo. È da notare infine, che una parte delle isole interne di metaxilema, e precisamente quelle poste più all'esterno, si trovano aderenti alla cerchia di protoxilema, a mezzo delle fibre, che formano allora una massa unica legnosa, detta dal Buscalioni « mantello ».

Questa struttura anatomica si ripete costantemente in tutte le Palme da me esaminate, meno poche varianti, e in molte altre ancora, come appare dal lavoro del Gillain, nel quale le isole interne sono designate con la espressione generale di « *Holzfasern* ».

Come si può paragonare tutto ciò a quanto si riscontra nella struttura degli stipiti?

Come è noto, il carattere più saliente di questa struttura, nelle Palme ed in tutte le altre Monocotiledoni, è la disposizione in ordine sparso dei fasci in seno ad un parenchima fondamentale. Accade per lo più che, pur man-

tenendo l'ordine sparso, questi fasci siano più fitti verso la periferia, anzichè verso il centro, dove abbonda invece il parenchima. Non esistono quasi mai nè endoderme nè periciclo, nel senso attribuito a questi tessuti per le Dicotiledoni; taluni Autori hanno tuttavia designato delle formazioni omologhe, anche con denominazioni diverse. La struttura dei singoli fasci è poi sempre riferibile al tipo concentrico-chiuso, con abbondante sviluppo di fibre legnose, che avvolgono a mo' di guaina i veri elementi conduttori.

Da questa sommaria esposizione della struttura delle radici e degli stipiti risulta che si avrebbe, in entrambe queste parti della pianta, lo stesso tipo di struttura anatomica, ove si prendesse come punto di partenza per la interpretazione i fasci fibrovascolari dello stipite da una parte, e le isole di metaxilema radicali, dall'altra.

Infatti, tanto gli uni quanto le altre ripetono una disposizione sparsa in seno ad un parenchima fondamentale cellulosico; e la tendenza che hanno i primi ad addensarsi più verso la periferia trova perfetto riscontro nel fatto già notato della fusione con la cerchia di protoxilema delle isole più periferiche, nella radice.

Lo studio degli apici vegetativi di quest'ultima c'insegna inoltre, come ebbero a dimostrare anche il Buscalioni per le Monocotiledoni in genere, il Drabble per le Palme, ed altri, che non si ha la solita distinzione degli istogeni, ma che vi è un gruppo di iniziali comune per tutti i tessuti delle varie regioni. Codesto reperto distrugge in queste piante la nozione di midollo, che è un tessuto eminentemente pleromico, giacchè viene a dimostrarsi organogeneticamente la identità del parenchima che occupa l'asse della radice con quello che occupa l'esterno del cilindro assile e che si designa col nome di « corteccia ».

Siffatta identità ho potuto provare in molti casi anche con reperti istologici, quali ad es. la presenza in entrambi i tessuti in egual misura e qualità di elementi suberificati, di lacune lisigene, di gruppi di cellule sclerenchimatiche, ecc. L'insieme del parenchima assile e laterale delle radici costituisce dunque un unico parenchima fondamentale, in seno al quale si trovano immersi i fasci; e per questo riguardo esso è perfettamente paragonabile al parenchima fondamentale dello stipite.

Ma d'altra parte, una divergenza notevole fra le strutture della radice e dello stipite è data dalla presenza nelle prime di un'endoderme e di un periciclo.

Senonchè, dopo quanto hanno scritto Strassburger, Belli, Fischer, Bouygues, Pitard, su questi tessuti, e da ultimo come hanno splendidamente dimostrato i professori Buscalioni e Lo Priore, non è possibile dare ad essi il valore di vere entità anatomiche, capaci di influire sulla interpretazione morfologica generale degli organi, ma devonsi considerare, quando esistono, quali semplici espressioni istologiche, ovvero quali semplici differenziamen-

del parenchima fondamentale, in vista di una funzione determinata. Questo è appunto il caso del periciclo nelle Palme da me considerate. Ad esso infatti è commesso l'ufficio della moltiplicazione dell'apparato radicale, in esse quanto mai importantissimo, in quanto che gli apici radicali hanno solo un limitato periodo di attività, cadendo poscia in necrosi; e ne deriva un tipo di ramificazione radicale notevole per alcune particolarità, sulle quali saranno dati ampi dettagli nel lavoro *in extenso*.

Del resto, la mancanza dei corrispondenti tessuti o la grande diversità delle regioni omologhe dello stipite trova ragione, secondo l'opinione dei professori Constantin e Morot, in un lavoro sull'apparato conduttore delle Cica-
cadee, nella diversità del mezzo dove si sviluppano le due parti della pianta.

Altre divergenze si hanno nella struttura dei fasci caulinari e delle isole radicali, che ci farebbero dubitare se veramente sia lecito, come abbiamo fatto, di paragonarli fra loro.

È da notare però che non sempre queste divergenze sono della stessa entità. Nei *Pandanus* le isole radicali posseggono tutti indistintamente gli elementi costitutivi dei fasci caulinari, cioè vasi legnosi (grosse tracheidi), elementi liberiani e fibre, presentando lo stesso tipo concentrico chiuso e solo una differente orientazione delle varie parti, spiegabile probabilmente in vista della profonda differenza di ufficio, cui è deputata la radice. Lo stesso può dirsi per le isole di metaxilema delle radici di certe Palme, quali ad es. certe specie di *Chamaedorea*, nelle quali i fascetti di libro si trovano sparsi nella massa omogeneamente lignificata del cilindro assile.

Ma la mancanza assoluta di libro nelle isole interne delle radici delle Palme non costituisce ragione sufficiente per attribuire ad esse differente natura di quella dei fasci dello stipite. È d'uopo ricordare che la peculiare funzione della radice, quella di condurre succhi grezzi, esclude una soverchia importanza degli elementi liberiani, che non servono se non a condurre succhi già elaborati. Perciò si sviluppano copiosamente le grosse tracheidi, vasi eminentemente adatti alla conduzione lenta della linfa ascendente, in armonia con l'attività generale di queste piante, il cui sviluppo procede, come è noto, incomparabilmente più lento delle piante che presentano nei loro organi assili grande sviluppo di vasi spiralati. Ma anche nello stesso stipite, specie nelle regioni più basse, si trovano fasci con libro depauperato, o addirittura ridotti ai soli elementi legnosi; e per queste regioni prossime alle radici e lontane dai centri di elaborazione dei succhi nutritizi, dove più attivo è lo scambio dei materiali organici, la mancanza di libro si può spiegare, dal punto di vista fisiologico, con la stessa ragione addotta per le radici.

Quale significato, infine, bisogna dare alla cerchia di fascetti protoxilematici, che si trovano alla periferia del cilindro assile radicale?

Esclusa ogni sua importanza nei riguardi fisiologici, giacchè è impossibile ammettere una preponderante attività conduttrice dei suoi vasi, troppo esigui, di fronte allo imponente sviluppo delle tracheidi delle isole interne; esclusa ogni relazione morfologica con le isole ad essa aderenti, giacchè lo studio degli apici dimostra che esse ne sono perfettamente indipendenti, trovandosi ancora allo stato procambiale, quando il protoxilema è già totalmente lignificato, la spiegazione di questa disposizione anatomica sarebbe ben oscura, ove non fossero note certe analogie strutturali tra le Palme ed i probabili loro antenati, quali sembra siano le grandi Crittogame vascolari e segnatamente le così dette Felci poliecicliche, come hanno splendidamente messo in evidenza i professori Buscalioni e Lo Priore. Il significato morfologico della cerchia di protoxilema sarebbe dunque dato da considerazioni filogenetiche, sulle quali per ora non mi soffermo.

I fatti che ho fugacemente esposto, e che troveranno più ampia esposizione nel lavoro *in extenso*, insieme con la ricca bibliografia, e accompagnati da alcune fotografie di preparati microscopici, mi hanno permesso di venire alle seguenti conclusioni:

La struttura delle radici delle Palme e delle Pandanacee segue un tipo che si può ritenere « omologo » a quello della struttura dello stipite; omologhi sono le isole metaxilematiche interne della radice, ai fasci fibro-vascolari del caule, da una parte, e l'insieme del parenchima corticale-midollare, al parenchima fondamentale, dall'altra.

Il fascio e il parenchima costituiscono le vere e le sole entità anatomiche, che si possano prendere come basi fondamentali, o punti di partenza per la interpretazione delle strutture, confermandosi così le vedute del Bertrand e Cornaille sul concetto del « divergente », e del Buscalioni e Lo Priore su quello del « desma ».

Questi risultati, conseguentemente, abbattano di gran lunga la barriera che sembra esistere, dal punto di vista della Morfologia interna, fra radice e fusto, almeno per quel che riguarda le Palme e le Pandanacee, come già sembra sia abbattuta quella esistente fra la natura della foglia e quella del fusto, con le celebri teorie che fanno capo al nostro insigne Delpino.

Parassitologia. — *L'Haemogregarina canis in Italia* ⁽¹⁾. Nota preventiva del dott. C. BASILE, presentata dal Socio B. GRASSI.

Nel 1904, Bentley ⁽²⁾ e James ⁽³⁾ scoprirono per primi l'esistenza di leucocitozoi nei mammiferi; essi, studiando il sangue periferico di alcuni cani del distretto di Assam (Indie), osservarono in questi animali che circa il 10 % dei leucociti erano parassitati da un protozoo che chiamarono *Leucocitozoon canis*, caratterizzato nella sua forma tipica, da una capsula, da un plasma, e da un nucleo ben sviluppato.

Nel 1906, il Gerard ⁽⁴⁾, confermò le precedenti osservazioni di Bentley e di James avanzando l'ipotesi che una zecca ne dovesse essere l'ospite trasmittore; il Martoglio ed il Carpano ⁽⁵⁾ segnarono in Asmara la *Haemogregarina bovis*; il Balfour ⁽⁶⁾ pubblicò le sue prime osservazioni sul *Leucocitozoon muris*, che più tardi venne studiato in Perth dal Cleland ⁽⁷⁾ ed in Pujab da Adie ⁽⁸⁾.

In Madras, nello stesso anno, il Christophers ⁽⁹⁾ studiò accuratamente il *Leucocitozoon canis*, seguendone il ciclo evolutivo in *Rhipicephalus sanguineus*, e il Patton ⁽¹⁰⁾ scoprì il *Leucocitozoon funanbuli* (1906), *felis domesticus* (1908), *leporis* (1908), e *Leucocitogregarina rotundata* in *Canis aureus* (1910).

Io non starò ad esaminare, per ora, i numerosi lavori sui leucocitozoi dei mammiferi; ricordo solo che nel 1910, Leboeuf e Ringembah ⁽¹¹⁾ segnarono il *Leucocitozoon canis* al Congo, e Mathis e Léger ⁽¹²⁾ al Tonchin.

Recentemente Yakimoff ⁽¹³⁾ studiò in Tunisi l'*Haemogregarina Canis* e l'*Haemogregarina Canis adustus*, la quale era stata già scoperta dal Nuttall nell'Africa orientale inglese.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Anatomia comparata della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Bentley, Brit. Med. Journ. 1905.

⁽³⁾ James, Scient. Mem. of off. a San. dep. gov. India, 1905.

⁽⁴⁾ Journal of Hygiene 1906.

⁽⁵⁾ Martoglio e Carpano, Annali d'igiene sperimentale, tom. XVI.

⁽⁶⁾ Balfour, Second Report of the Wellcome Research Labor. at the Gordon Memorial College, Kartoum, 1906.

⁽⁷⁾ Cleland, Journal of Tropical Medicine, tom. IX.

⁽⁸⁾ Adie, ibidem.

⁽⁹⁾ Christophers, Scient. Mem. by off. the Med. a. San. Dep. 1906.

⁽¹⁰⁾ Patton, Sc. Mem. of off. Med. a. San. Dep. Gov. India, 1906. Bull. Soc. Pat. Exotique 1910.

⁽¹¹⁾ Leboeuf e Ringembah, Ann. Inst. Pasteur, 1910.

⁽¹²⁾ Compt. Rend. Soc. Biologie 1909.

⁽¹³⁾ Yakimoff, Arch. Inst. Pasteur de Tunis, 1911.

Recentissimamente il Wenyon ⁽¹⁾ esaminando in Bagdad il sangue circolante e gli organi di molti cani, vide che una notevole percentuale di questi erano infetti da *Haemogregarina*, della quale studiò anche egli il ciclo evolutivo in *Rhipicephalus sanguineus*.

Questo mio nuovo contributo alla conoscenza della *Haemogregarina canis* non è dovuto al puro caso, ma è il frutto di una serie di metodiche ricerche già da me da tempo iniziate per lo studio dei protozoi dei mammiferi.

Il cane di cui mi occupo, era un cane da caccia di età avanzata, di grossa taglia, proveniente da Civita Lavinia (Roma). Dalle notizie raccolte ho appreso che esso, qualche anno fa, cominciò ad emettere feci ed urina miste a sangue; d'allora in poi era irregolarmente febbricitante; la febbre era accompagnata da tremori. Man mano le sue condizioni si aggravarono fino a che, in uno stato di profondo dimagrimento e di intensa anemia, rifiutò completamente ogni cibo ⁽²⁾; in queste condizioni, il 7 dicembre fu portato in laboratorio, ove il giorno dopo dovette essere ucciso perchè, per altri scopi, fossero eseguite ben differenti ricerche, che riuscirono infruttuose.

Però, prima che il cane fosse ucciso, ho allestito preparati per strisciamento del sangue periferico; all'autopsia ne ho eseguiti altri dalla milza, dal fegato, dal polmone.

Autopsia: milza e fegato di dimensioni pressochè normali; ipertrofia del cuore; ulcere dell'intestino crasso ed un tumore della base del cervello che dai peduncoli cerebrali giungeva fino al chiasma ottico. È stato possibile sottoporre all'esame microscopico i soli reni che hanno presentato congestione diffusa, alterazioni regressive degli epiteli tubolari (rigonfiamento torbido), chiazze d'infiltrazione parvicellulare infiammatoria nella sostanza corticale e strie della stessa infiltrazione nella sostanza midollare ⁽³⁾.

All'esame dei preparati del sangue, fissati e coloriti al Giemsa, ho potuto notare la presenza nei leucociti mononucleati di un parassita che si presenta ovale o reniforme e che morfologicamente appare identico al *Leucocitozoon canis*, scoperto da Bentley-James. Le dimensioni del parassita sono dai 5 ai 15 μ di lunghezza e 2-8 μ di larghezza.

In esso si nota una capsula, un plasma, un nucleo.

La capsula può mostrarsi incolore oppure di un colorito rosa-chiaro, nel qual caso non raramente presenta ai lati (fig. 1-4) una serie di granuli rosso-scuri disposti a fila.

Il plasma, colorito in bleu pallido, è diafano; infatti lascia trasparire nettamente (fig. 2) le parti del nucleo dell'elemento ospite sottostanti; contiene qualche volta dei granuli colorati in rosso e uno o due corpi sferici,

(1) Parasitology, 24 ottobre 1911.

(2) Mi fu anche riferito che da qualche tempo il cane facilmente si stancava e non era più adatto alla caccia (per l'olfatto?)

(3) Ringrazio il prof. Nazari per le delucidazioni datemi a questo riguardo.

più o meno grandi, disposti ordinariamente presso la capsula (fig. 1-3) e coloriti più intensamente dello stesso plasma.

Il nucleo posto ad un polo, od al centro del parassita, può essere rotondeggiante (fig. 1), ovale, a forma di biscotto (fig. 2), di anello (fig. 3), di pera, di nastrino, rarissimamente foggiato ad U; esso, colorato in rosso, si presenta più o meno compatto e contiene granuli di cromatina coloriti in



FIG. 1.



FIG. 2.

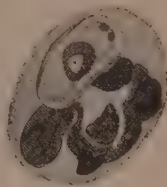


FIG. 3.



FIG. 4.

rosso-violaceo intenso; nel suo interno può presentare una piccola massa più intensamente colorata (cariosoma?) (fig. 1-3). Il nucleo può non apparire, può essere piccolissimo e può raggiungere circa i 7 μ .



FIG. 5.



FIG. 6.



FIG. 7.

Ho notato l'esistenza nel sangue periferico ⁽¹⁾ di un elemento libero fusi-forme (fig. 5); esso è costituito da un plasma colorito in bleu-pallido e da un nucleo rosso-violaceo, in cui spiccano numerosi granuli di cromatina che si addensano verso il margine nucleare in modo da far pensare alla esistenza di una membrana (Wenyon).

L'esame dei preparati allestiti per strisciamento della milza, del fegato, del polmone mi ha mostrato fino ad ora la presenza in questi organi di un

⁽¹⁾ In qualche globulo rosso ho visto parassiti che mi riservo di studiare.

numero scarsissimo di parassiti tipici liberi (fig. 6) o inclusi in mononucleati (fig. 7); ho visto un parassita in una cellula epatica, ove ha invaso solamente il nucleo (¹).

La sindrome clinica e il reperto anatomico-patologico, sono, in rapporto esclusivo alla presenza dell'*Haemogregarina*.?

Bentley e James e gli autori successivi, di già osservarono che i cani con *leucocitogregarina* presentano anemia, dimagrimento ed irregolari elevazioni termiche; sintomi che sono stati presentati tutti dal cane di cui mi occupo, del quale per quanto brevemente ho già riferito l'autopsia.

In questo caso da me descritto, il singolare reperto di un tumore cerebrale merita per sè stesso ulteriore studio.

Io ricordo che Miller osservò nei ratti bianchi infetti da *Hepatozoon perniciosum*, uno stato di sonnolenza che li condusse alla morte e che Yackimoff, nel *Canis adustus* infetto da *Hae mogregarina*, notò paraplegia.

(¹) Le cellule epatiche in gran parte mi hanno mostrato speciali corpi con caratteri di parassiti, meritevoli anche essi di studio.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 3 dicembre 1911.

- AGAMENNONE G. — Modo pratico per tracciare una meridiana, mediante un orologio ben regolato. (Estr. dalla « Riv. di Astronomia e scienze affini », an. V). Torino, 1911. 8°.
- AVERONE A. — Sull'antica idrografia veneta. Saggio. (R. Magistrato alle acque per le provincie venete e di Mantova). Mantova, 1911. 4°.
- AVOGADRO M. — Opere scelte, pubblicate dalla R. Accad. delle Scienze di Torino. Torino, 1911. 8°.
- COLOMBA L. — Sopra alcune esperienze riguardanti la struttura della leucite. (Estr. dalla « Riv. di Mineralogia e Cristallogr. ital. », vol. XL). Padova, 1911. 8°.
- DE TOSCHI DI FAGNANO G. C. — Opere matematiche del Marchese..., pubblicate sotto gli auspici della Soc. ital. per il progr. delle scienze dai soci V. Volterra, G. Loria, D. G. Gambioli, vol. I e II. Milano, 1911. 4°.
- DI LEGGE A. e GIACOMELLI F. — Catalogo di stelle compilato sulle osservazioni fatte all'Osservatorio del Campidoglio. Roma, 1911. 4°.
- GIACOMELLI F. e DI LEGGE A. — Catalogo di stelle compilato sulle osservazioni fatte all'Osservatorio del Campidoglio. Roma, 1911. 4°.
- GUERRIERI E. — Cometa di Faye (1910 E). (Estr. dalla « Riv. di fis. mat. e Scienze natur. », an. XII). Pavia, 1910. 8°.
- GUERRIERI E. — Cometa di Metcalf (1910 B). (Estr. dalla « Riv. di fisica, matem. e sc. nat. », an. XII). Pavia, 1911. 8°.
- GUERRIERI E. — La grande cometa (1910 A). (Estr. dalla « Riv. di Fisica, Matem. e sc. nat. », an. XI). Pavia, 1910. 8°.
- GUERRIERI E. — Passaggio del pianeta Mercurio sul disco solare, osservato nel R. Osservatorio astr. di Capodimonte il 14 novembre 1907. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. di Sc. fis. e mat. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.
- GUERRIERI E. — Posizioni della cometa 1905 VI (1906 a) di Brooks e della cometa 1907 d di Danjell. (Estr. dalla « Riv. di fis., matem. e sc. nat. », an. IX). Pavia, 1908. 8°.
- GUERRIERI E. Posizioni meridiane del pianeta Marte durante l'opposizione dell'anno 1909, ottenute nel R. Osserv. astron. di Capodimonte. Napoli, 1910. 8°.
- GUERRIERI E. — Sulla relazione tra la escursione diurna della declinazione magnetica a Capodimonte e la frequenza delle macchie solari. (Estr. dal « Rend. della R. Acc. delle sc. fis. e mat. di Napoli », 1905). Napoli, 1905. 8°.
- HAGEN J. G. — La rotation de la terre, ses preuves mécaniques anciennes et nouvelles. Rédigé en français par P. de Vregille. (Specola astronomica vaticana, I). Roma, 1911. 4°.
- JAEGERSKIÖLD L. A. — Results of the Swedish Zoological Expedition to Egypt and the White Nile 1901. Part. IV. Uppsala, 1911. 8°.

- MANASSE E. — Identità fra la cosiddetta ihleite elbana e la copiapite. (Estr. dai « Processi verbali d. Soc. tosc. di scienze nat. », 1911). Pisa, 1911. 8°.
- MELI R. — Censo sopra una *Monodonta* fossile della Valle dell'Inferno (Roma) e notizie delle specie di *Trochidi* estratte finora dal pliocene recente delle colline romane sulla destra del Tevere. (Estr. dal « Boll. della Soc. Zool. italiana », vol. XII, ser. II). Perugia, 1911. 8°.
- MELI R. — Sopra alcune specie di Bivalvi fossili dei dintorni di Monte S. Giovanni Campano in provincia di Roma. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. ital. », vol. XXX). Roma, 1911. 8°.
- MELI R. — Sulla rimarchevole frequenza di proietti lavici bombiformi disseminati nelle pozzolane bigie adiacenti alla stazione ferroviaria di Salone presso Roma. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. ital. », vol. XXX). Roma, 1911. 8°.
- ORTH(von) J. — Ueber Atrophie der Harnkanälchen. (Sonderabd. aus « Sitzungsberichte der Königlich preuss. Akademie der Wissenschaften », 1911). Berlin, 1911. 8°.
- PARONA C. F. — A proposito dei caratteri micropaleontologici di alcuni calcari mesoroici della Nurra in Sardegna. (Estr. dagli « Atti d. R. Accad. delle sc. di Torino », vol. XLV). Torino, 1910. 8°.
- PARONA C. F. — Le Rudiste del Senoniano di Ruda sulla costa meridionale dell'isola di Lissa. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle sc. di Torino », vol. XLVI). Torino, 1911. 8°.
- PARONA C. F. — Nuovi studii sulla Rudiste dell'Appennino. (Radiolitidi), con due tavole e sette fig., nel testo. (Estr. dalle « Memorie d. R. Accademia delle sc. di Torino », par. II, tav. LXII, 1911). Torino, 1911. 4°.
- PARONA C. F. — Osservazioni sulla piccola Grifea (*Liogryphaea Franchii*, n. f.) del calcare di Alghero. (Estr. dal « Boll. del R. Com. Geol. d'Italia », vol. XLI). Roma, 1911. 8°.
- PARONA C. F. — Per lo studio del neocretaceo nel Friuli Occidentale. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle sc. di Torino », vol. XLVI). Torino, 1911. 8°.
- PARONA C. F. — Sulla presenza del Turo-niano nel Monte Cònero presso Ancona. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. ital. » vol. XXX). Roma, 1911. 8°.
- PASCAL E. — Sopra alcune classi di integrali per equazioni differenziali. (Estr. dai « Rend. d. R. Accad. delle sc. fis. e matem. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.
- PASCAL E. — Sopra una semplice ma notevole variante nella costruzione dell'integralo di Abdank-Abakanowicz. (Estr. dai « Rend. d. R. Accad. delle sc. fis. e matem. di Napoli », 1911). Napoli, 1911. 8°.
- REINA V. — Geometria pratica e Tacheometria. (Trattato gener. dell'arte dell'ingegnere). Milano, 1911. 8°.
- SAFÁRIK V. — Ladislav Pračka: untersuchungen über den Lichtwechsel älterer veränderlichen Sterne. Nach den Beobachtungen von V. S., vol. I. Sterne des A. G. Kataloges von Oh bis 5^h 6^m A. R. Prag, 1910. 4°.
- STEIN J. — Calixte III et la comète de Halley. (Specola astronomica vaticana II). Roma, 1909. 4°.
- STEIN J. — La rotation de la Terre, ses preuves mécaniques anciennes et nouvelles. Appendice, les preuves de M. Kamerlingh Onnes. (Specola astronomica Vaticana, I). Roma, 1910. 4°.
- SWEDENBORG E. — Opera quaedam aut inedita aut obsoleta de Rebus Naturalibus nunc edita sub auspiciis R. Academiae Scient. Suecicae. III. Miscellanea « De Rebus Naturalibus ». Holmiae, 1911. 8°.
- TARAMELLI T. e PARONA C. F. — Sull'età da assegnare alla zona delle pietre verdi nella Carta geologica delle Alpi occidentali. (Estr. dal « Bollett. del R. Comitato Geologico d'Italia, vol. XLII). Roma, 1911. 8°.

TURATI E. — Lepidoptera aus Sardinien,
(Sonderabd. aus der « Zeitschrift für
wissenschaftliche Insektenbiologie »,
Bd. VII). s. l. nec d. 8°.

TURATI E. — Lépidoptères nouveaux ou
peu connus. (Estr. du « Bulletin de
la Société Entomolog. de France »,
1911). Paris, 1911. 8°.

TURATI E. — Lepidotteri del Museo Zoo-
logico della R. Università di Napoli.
Descrizione di forme nuove e note
critiche. (Estr. dall'« Ann. del Museo

Zoolog. della R. Univ. di Napoli »,
1911). Napoli, 1911. 4°.

Usi mercantili italiani (Parte seconda: uve
e vini) (Minist. di agricolt., ind. e
commercio, Ispettorato gen. dell'ind. e
del comm.). Roma, 1911. 8°.

VENTURI A. — Gli integrali generali del
bipendolo in relazione a movimenti
orizzontali intrinseci od estrinseci del
supporto. (Estr. dagli « Atti della R.
Accad. di sc., lett. ed arti », vol. X).
Palermo, 1911. 8°.